

1915.

PERIODICAL ROOM  
RECEIVED  
No. 22.

530.5  
4-5-93  
P6

UNIV. OF MICH.  
LIBRARY

# ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREY, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 48. Heft 6.

DER GANZEN REIHE 353. BANDES 6. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,  
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 54 M.  
(Ausgegeben am 7. Dezember 1915.)*

# Inhalt.

	Seite
1. O. Lehmann. Die Struktur schleimig-kristallinischer Flüssigkeiten . . . . .	725
2. G. Bakker. Oberflächenspannung und Krümmung der Kapillarschicht. Interpretation des labilen Teils der theoretischen Isotherme . . . . .	770
3. Arthur Gille. Die Koeffizienten der inneren Reibung bei Gemischen von Helium und Wasserstoff . . . . .	799
4. E. Rüchardt. Über Phosphoreszenzerregung durch Kanalstrahlen	838

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert **100 Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

**Zitate** sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



sch  
mei  
Gr  
trif  
Kri  
zwi  
Stu  
zu  
3. t

mon  
fün  
wei  
ihre  
Sch  
der  
für  
som  
sie  
dies  
daß  
vor  
in V

Phy

Wies

Δ



# ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 48.

## 1. Die Struktur schleimig-kristallinischer Flüssigkeiten; von O. Lehmann.

Über die Struktur der kristallinen Flüssigkeiten herrschen vielfach ganz irrige Vorstellungen, wie ich bereits in meiner letzten Mitteilung<sup>1)</sup> flüchtig angedeutet habe. Der Grund liegt darin, daß das, was für zähflüssige Kristalle zutrifft, ohne weiteres unberechtigterweise auf leichtflüssige Kristalle übertragen wird. Früher habe ich unterschieden zwischen „fließenden“ und „flüssigen“ Kristallen<sup>2)</sup>; fortgesetzte Studien ergaben aber, daß drei Gruppen flüssiger Kristalle zu unterscheiden sind: 1. zähflüssige; 2. schleimig-flüssige; 3. tropfbar-flüssige Kristalle.

### 1. Die zähflüssigen Kristalle.

Meine Untersuchungen über die Kristallisation des Ammoniumnitrats<sup>3)</sup> hatten das Ergebnis, daß diese Substanz in fünf enantiotropen festen Modifikationen auftritt, die um so weicher und bildsamer sind, je höher die Temperaturgrenzen ihres Existenzgebietes liegen. Die beim Erwärmen vor dem Schmelzen zuletzt auftretende Modifikation ist so weich, daß der Nachweis der Existenz einer Elastizitätsgrenze (welche für den festen Zustand charakteristisch ist) nicht gelingt, somit fraglich erscheint, ob nicht die Kristalle, aus welchen sie besteht, als *flüssige Kristalle* zu bezeichnen wären. Anlaß, diese Frage wirklich aufzuwerfen, gab zuerst meine Beobachtung, daß die früher als glasig-amorph (also *zähflüssig*) betrachtete, vor dem Erstarren auftretende Modifikation des Jodsilbers in Wirklichkeit aus Kristallen des regulären Systems besteht.<sup>4)</sup>

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 48. p. 177. 1915.

2) Vgl. mein Buch: „Flüssige Kristalle“, Leipzig 1904.

3) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1. p. 97. 1877; Ann. d. Phys. 21. p. 181. 1906.

4) Derselbe, Zeitschr. f. Kristallogr. 1. p. 120, 492 Anm. 1877; Wied. Ann. 24. p. 26. 1885; Molekularphysik 1. p. 848. 1888.

Die Struktur dieser zähflüssigen Kristalle, wie sie, wenigstens bei nicht regulären Kristallen, durch Ermittlung der Auslöschungsrichtungen zwischen gekreuzten Nicols und bei allen durch v. Laues Röntgenstrahleninterferenzbilder und Bestimmung der Form der Kristalle aufgedeckt werden kann, unterscheidet sich, soweit bekannt, nicht von der der gewöhnlichen festen Kristalle, d. h. es sind Moleküle zu einem regelmäßigen Punktsystem vereinigt.<sup>1)</sup>

Nach der alten Identitätstheorie der Aggregatzustände und des Polymorphismus müßte diese Raumgitterstruktur auch bei Deformation bestehen bleiben, es könnte höchstens Translation oder künstliche Zwillingsbildung eintreten.<sup>2)</sup> Versucht man nun aber, sich z. B. die Torsion einer Platte (Verdrehung der Mitte gegen den Umfang) in dieser Weise ohne Störung der Raumgitterstruktur vorzustellen, so trifft man auf Schwierigkeiten, selbst wenn man die Existenz von drei zueinander senkrechten Gleitflächen annimmt. Auch aus dem optischen Verhalten plastischer fester Kristalle bei Biegung ist zu schließen, daß *das Raumgitter nicht erhalten bleibt*<sup>3)</sup>, *obchon eine Änderung der Eigenschaften nicht eintritt*.

Preßt man doppeltbrechende weiche plastische Kristalle, wie z. B. solche von Kampfer oder saurem Ammoniumoleat durch sehr feine Öffnungen, so beobachtet man außerdem die Erscheinung, welche ich als *erzwungene Homöotropie* bezeichnet habe, nämlich ein Bestreben der Moleküle, sich nach den Hauptspannungen zu richten.<sup>4)</sup> Beispielsweise verhält sich der austretende Kampferfaden optisch wie ein einachsiger Kristall, dessen optische Achse in der Längsrichtung liegt, obchon er hinsichtlich des Wachstums in polyedrischer Form geprüft, sich keineswegs wie ein einheitlicher Kristall verhält. Eine

1) Vgl. dazu O. Lehmann, Ann. d. Phys. 47. p. 834. 1915.

2) G. Tammann, Zeitschr. f. Elektrochem. p. 585. 1912; O. Lehmann, Intern. Zeitschr. f. Metallurg. 6. p. 225. 1914.

3) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1. p. 110, 479. 1877; 10. Taf. I. Fig. 39. 1885; Molekularphysik 1. p. 65. 1888; Die neue Welt der flüssigen Kristalle p. 149. 1911.

Beispielsweise müßte sich Erhöhung der Löslichkeit an einzelnen Stellen durch Aufzehrung dieser Stellen seitens der schwerer löslichen äußern. Derartige Aufzehrungserscheinungen treten aber nicht auf.

4) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 8. p. 386. 1907; Zeitschr. d. Ver. d. Ing. 52. p. 387. 1908.

genaue Untersuchung hierüber fehlt noch, man kann aber zweifellos sagen, deformierte zähflüssige Kristalle haben *keine normale Raumgitterstruktur* und die *Molekülrichtungen werden wesentlich durch die Art der Deformation beeinflusst*.

Eine zähflüssig-kristallinische Masse ist also im nicht deformierten Zustand entweder ein Aggregat verschieden orientierter homogener Kristalle mit Raumgitterstruktur, welches, zwischen gekreuzten Nicols betrachtet, ein Aggregat verschieden heller, eventuell verschieden gefärbter, mit scharfen Grenzen aneinanderstoßender Felder darstellt, falls die Substanz doppeltbrechend ist; oder ein Aggregat von Sphärökristallen, welche zwischen gekreuzten Nicols schwarze Kreuze zeigen („Flüssige Kristalle“, Taf. 39, Figg. 15, 17, 20), oder eine Übergangsform zwischen beiden Arten (Fächerstruktur), wie sie z. B. saures Ammoniumoleat zeigt (l. c. Taf. 1, Fig. 6, Taf. 2, Fig. 1).

Im deformierten Zustand fehlt im ersten Fall die Homogenität der Felder, ein einzelnes Feld löscht nicht mehr gleichmäßig in seiner ganzen Ausdehnung aus, die Linien, welche die Lage der Auslöschungsrichtungen an den einzelnen Punkten angeben, welche zuvor gerade waren (Fig. 1), sind nun (sofern keine künstliche Zwillingsbildung eintrat) *stetig gebogen* (Fig. 2).

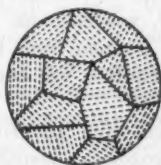


Fig. 1.

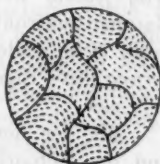


Fig. 2.

In jedem Fall erscheint die Masse bei Betrachtung in gewöhnlichem Licht ohne Mikroskop naturgemäß *trüb* infolge der Lichtbrechung an den zahlreichen Grenzflächen, sie ist nicht durchsichtig, sondern nur *durchscheinend*, wie etwa (aus gleichem Grunde) weißer Marmor. Dies gilt allerdings nicht für *reguläre* Kristalle wie Ammoniumnitrat und Jodsilber, vorausgesetzt, daß sich keine Verunreinigung von anderem Brechungsindex zwischen ihnen befindet, da reguläre Kristalle keine Verschiedenheit der Lichtbrechung nach verschiedenen Richtungen zeigen, der Übergang des Lichtstrahles in ein anders orientiertes Gebiet also keine Brechung bedingt. Bei *doppeltbrechenden Stoffen* kann die *Trübung* *verschwinden*,

bei Deformation infolge erzwungener Homöotropie, falls sie rein sind, wie z. B. bei dem oben erwähnten Kampferfaden.

Die Bestimmung der Elastizitätsgrenze kristallinischer Massen<sup>1)</sup> stößt bisher auf unüberwindliche Schwierigkeiten, da die große innere Reibung einesteils säkulare Versuche erfordert, anderenteils eine Unterscheidung zwischen Elastizität und Gestaltungskraft unmöglich macht. Auch heute kann man deshalb nur sagen, daß die genannten kristallinen Massen (reguläres Ammoniumnitrat, Jodsilber) *wahrscheinlich* den zähen Flüssigkeiten zuzurechnen sind oder aus zähflüssigen Kristallen bestehen, d. h. solchen, welche keine Elastizitätsgrenze besitzen; es ist aber nicht möglich, das zu beweisen, so wenig wie das Gegenteil, daß diese Kristalle fest seien.

## 2. Die schleimig-flüssigen Kristalle.

Erscheinungen, die ich beim Durchleiten eines elektrischen Stromes durch reguläres Jodsilber beobachtete<sup>2)</sup>, weckten die Vermutung, diese kristallinische Masse könne unter Umständen (etwa infolge von Aufnahme von Lösungsmittel) *ölartig flüssig* werden; es existierten also Kristalle, die ihre Raumgitterstruktur, wie es beim Fließen notwendig eintreten muß, *stetig* ändern können, und zwar ohne die *geringste Änderung* ihrer Eigenschaften wie Dichte, Schmelzpunkt, Löslichkeit usw.

Mit der herrschenden Identitätstheorie der Polymorphie und des Schmelzprozesses, *gemäß welcher eine Änderung der Raumgitterstruktur von entsprechender Änderung der Eigenschaften begleitet sein mußte* (da angenommen wurde, bei enantiotropen Umwandlungen, sowie beim Schmelzen, ja sogar beim Verdampfen blieben die Moleküle *selbst* ungeändert), war meine Vermutung absolut nicht vereinbar. Sie erwies sich auch tatsächlich als unrichtig.

Bald gab aber das von Fr. Reinitzer beobachtete Auftreten trüber, farbenschillernder Schmelzen bei Cholesterylverbindungen Anlaß, wieder darauf zurückzukommen. Rei-

1) O. Lehmann, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 15. p. 413 (Fig. 1). 1913.

2) Derselbe, Wied. Ann. 24. p. 26. 1885; 33. p. 398. 1889; Molekularphysik I. p. 826. 1888 (geschrieben 1885); Die neue Welt d. flüssigen Krist. p. 165. 1911.

nitzer<sup>1)</sup> hatte allerdings die Erscheinung auf Bildung einer heterogenen breiartigen Mischung zweier physikalisch isomerer Modifikationen, nämlich einer Suspension fester doppeltbrechender farbenschillernder Kriställchen in einer (den damaligen Kenntnissen entsprechend) natürlich nicht doppeltbrechenden, *isotropen Flüssigkeit* zurückzuführen gesucht, ebenso wie ich selbst<sup>2)</sup>, solange ich nur Reinitzers Beobachtungen und ähnliche kannte. Die Vermutung<sup>3)</sup>, es handle sich um „flüssige“ Kristalle, drängte sich mir erst dann auf, als ich durch sorgfältige Analyse nach meinen Methoden<sup>4)</sup> zu dem Ergebnis gekommen war, daß die scheinbar isotrope Flüssigkeit nicht isotrop, sondern *doppeltbrechend* und *mit den* (nur vermeintlich festen, in Wirklichkeit ölartig flüssigen) *Kriställchen identisch ist*. Später fand ich noch, daß der Farbenschiller daher rührt, daß diese kristallinische Flüssigkeit eine *homogene Lösung zweier flüssig-kristallinischer physikalisch isomerer Modifikationen ineinander ist*.<sup>5)</sup>

Die äußerst geringe Größe der Kriställchen, die ich durch Zusatz eines Lösungsmittels isolierte, ließ freilich zunächst einen Beweis der Richtigkeit meiner Vermutung nicht zu. Alle anderen Forscher, die sich mit der Sache befaßten, kamen geradezu zu gegenteiligem Ergebnis, daß nämlich ein *heterogenes* brei- oder emulsionsartiges Gemenge zweier Substanzen vorliege und eben die Heterogenität Ursache der Trübung und des Farbenschillers sowie der Doppelbrechung sei.<sup>6)</sup>

1) Fr. Reinitzer, Wiener Sitzungsber. 97. p. 167. 1888.

2) O. Lehmann, Molekularphysik 2. p. 586. 1889.

3) Derselbe, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 462. 1889.

4) Derselbe, Kristallanalyse, Leipzig 1891; Das Kristallisationsmikroskop, Braunschweig 1910.

5) Derselbe, Zeitschr. f. physik. Chem. 56. p. 750. 1906; 73. p. 598. 1910; Physik. Zeitschr. 11. p. 575. 1910.

6) G. Quincke, Wied. Ann. 53. p. 632. 1894 (vgl. 56. p. 771); G. Tammann, Ann. d. Phys. 4. p. 524. 1901 (vgl. 5. p. 236) und 8. p. 106. 1902 (vgl. 8. p. 908); ferner Zeitschr. f. Elektrochem. 1905, Nr. 5. p. 955; W. Nernst, Diskussion, Zeitschr. f. Elektrochem. 12. p. 431. 1906 (vgl. Physik. Zeitschr. 8. p. 45. 1906); Theoret. Chem. 5. Aufl. 1907, p. 633 u. 6. Aufl. 1909, p. 637 (vgl. Vierteljahrsber. d. Wien. Ver. z. F. d. physik. u. chem. Unterr. 12. p. 250. 1907); E. Bose, Physik. Zeitschr. 8. p. 347. 1907 und 9. p. 169. 1908; G. Wulff, Zeitschr. f. Kristallogr. 45. p. 209. 1908; Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie 1909, p. 93, 123 u. a.

Noch in jüngster Zeit erschien eine Abhandlung<sup>1)</sup>, gemäß welcher das Vanadinpentoxydsol, eine nachweisbar *heterogene* Flüssigkeit, geradezu als Modell der farbenschillernden Reinitzerschen trüben Schmelzen betrachtet werden könnte.<sup>2)</sup>

Der Beweis der Richtigkeit meiner Vermutung, daß trotz des vollkommenen Widerspruches zur bisherigen Theorie der Kristallstruktur und des Polymorphismus<sup>3)</sup>, sowie der „drei Aggregatzustände eines Körpers“, wirklich flüssige Kristalle existieren, ist mir zuerst bei *Ammoniumoleathydrat* geglückt<sup>4)</sup>, sowie bei anderen Arten des unter der Bezeichnung „*Schmierseife*“ seit alten Zeiten bekannten und viel verwendeten Stoffes, den man seines trüben Aussehens wegen früher allgemein für eine heterogene breiartige Mischung verschiedener Substanzen hielt, was aber nur für die technisch verwendeten Produkte zutrifft.

Zur Reindarstellung<sup>5)</sup> kann man etwa einen feinen Strahl reiner Ölsäure durch gasförmiges Ammoniak leiten. Dasselbe verwandelt sich in ein Aggregat sehr kleiner gleichartiger fester Kriställchen von Ammoniumoleat. Vermischt man diese

1) H. Diesselhorst, H. Freundlich u. W. Leonhard, *Elster-Geitel-Festschrift* 1915, p. 471 u. Sitz. d. Bunsengesellschaft 1915.

2) Tatsächlich ist dies nicht der Fall; denn im Gegensatz zum Vanadinpentoxydsol ist (meinen Untersuchungen zufolge) Reinitzers isotrope Flüssigkeit im *Ruhezustand* durchaus nicht wirklich isotrop wie das Vanadinpentoxydsol, und bei Strömung ändert es keineswegs den Grad seiner Doppelbrechung. Das Sol dagegen wird überhaupt *nur* durch mechanischen, elektrischen oder magnetischen Zwang doppelbrechend, und zwar (bis zu einer gewissen Grenze) *entsprechend der Größe* dieses Zwanges. Daß das Sol keine einzige der sonstigen charakteristischen Eigenschaften der flüssigen Kristalle zeigt, sei nur nebenbei bemerkt. Es kann aber recht gut als Modell der *amorphen* (festen oder flüssigen) Stoffe dienen, welche meinen Untersuchungen zufolge (*Zeitschr. f. Kristallogr.* 1. p. 97. 1877 u. später), im Gegensatz zur herkömmlichen Identitätstheorie der Aggregatzustände, stets Gemische verschiedener molekular-isomerer Modifikationen sein müssen und durch *Zwang* doppelbrechend werden.

3) Vgl. mein Buch: „Die neue Welt der flüssigen Kristalle“ 1911 und Internat. Zeitschr. f. Metallogr. 6. p. 217. 1914.

4) O. Lehmann, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 18. p. 91. 1895; „Die neue Welt der flüssigen Kristalle“ 1911, p. 175; *Zeitschr. f. Kristallogr.* 52. p. 592. 1913; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1913, Nr. 13.

5) Zu den Versuchen genügt übrigens das billige technische Präparat, welches von E. Merck in Darmstadt bezogen werden kann.



Masse mit so viel Wasser, daß bei mikroskopischer Prüfung eben die letzten festen Kriställchen verschwunden sind, so hat man eine trübe schleimige Masse, das *Ammoniumoleat-hydrat*. Die sonderbaren Formen, welche dasselbe bei Zusatz von mehr (ammoniakhaltigem) Wasser bildet (ähnlich wie Lecithin), waren mehrfach Gegenstand genauer Untersuchungen gewesen<sup>1)</sup>, besonders von G. Quincke<sup>2)</sup>, der auch hier anfänglich zu dem Ergebnis gekommen war, es handle sich um eine breiartige Mischung fester Kriställchen mit einer isotropen Flüssigkeit, wie er dies für die Reinitzerschen trüben Schmelzen annahm; später zur Hypothese schaumiger Struktur.

Im Gegensatz hierzu brachte ich die Trübung, da ich mikroskopisch eine Heterogenität nicht zu erkennen vermochte, zunächst in Analogie zu dem trüben Aussehen fester kristallinischer Massen, wie z. B. Marmor, deren Trübung, wie die mikroskopische Beobachtung eines Dünnschliffes lehrt, durch die Lichtbrechung an den Grenzen der regellos gelagerten Kristallindividuen bedingt ist, welche letztere an und für sich völlig klar sind. Es war also nötig, da sich ein Dünnschliff der schleimigen Masse nicht herstellen ließ, und Pressung zu einer dünnen Schicht Veränderung hervorrufen konnte, das Verfahren der *Suspension feiner Partikelchen* in einer indifferenten Flüssigkeit anzuwenden, welches ich auch bei meinen früheren Arbeiten über Kristallanalyse gewöhnlich benutzt hatte. Als solche Flüssigkeit erwies sich besonders gesättigte Lösung in gewöhnlichem Alkohol geeignet. Kleine Teilchen der schleimigen Masse in diese Lösung eingetragen (oder durch Abkühlung in der warm gesättigten Lösung zur Ausscheidung gebracht), erwiesen sich derart klar, daß sie, wegen nahezu völliger Übereinstimmung ihres Brechungsindex mit dem der Lösung, in natürlichem Licht überhaupt nicht sichtbar waren, sondern nur im Dunkelfeld gekreuzter Nicols. Ihre Durchsichtigkeit war also nicht geringer als die des Alkohols, und die Trübung, die sich bei makroskopischer Betrachtung größerer Massen zeigte, konnte also jedenfalls nicht durch Heterogenität, d. h. durch Zusammensetzung aus zwei verschiedenartigen Stoffen bedingt sein.

1) Eigene Untersuchungen, vgl. mein Buch „Molekularphysik“ 1. p. 522. 1888.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 53. p. 632. 1894 (vgl. 56. p. 771).

Fortgesetzte Studien hierüber führten nun zur Entdeckung einer ganz neuen überraschenden Wirkung der Molekularkräfte, durch die zugleich der Beweis geliefert wurde, daß die beobachteten Partikelchen „flüssige“ Kristalle sein müssen.

Um einen festen Kristall zu erhalten, ist nötig, daß sich der Stoff aus einer Lösung ausscheidet.<sup>1)</sup> Auch das schleimige Ammoniumoleathydrat scheidet sich aus der erkalteten alkoholischen Lösung in kristallähnlichen Formen aus (gerundeten, sehr schlanken und spitz auslaufenden tetragonalen Oktaedern oder Doppelkegeln<sup>2)</sup>, jedenfalls nicht wie eine gewöhnliche Flüssigkeit in kugeligen Tropfen); es ist aber nicht nötig, um diese Formen zu erhalten, wirklich den Vorgang der Ausscheidung aus einer Lösung zu benutzen, es genügt ein beliebig geformtes Teilchen in der gesättigten Lösung zu suspendieren oder in einer anderen indifferenten Flüssigkeit; denn infolge der neu entdeckten Wirkung der Molekularkräfte, die ich „Gestaltungskraft“ nannte<sup>3)</sup>, nimmt es sofort von selbst ohne Lösung oder Wachstum seine normale Kristallform an, genau so wie ein freischwebender Öltropfen, welche Gestalt er auch ursprünglich haben mochte, sofort Kugelform annimmt.

Würde man aus dem Öltropfen ein Oktaeder ausschneiden, so würde sich dieser, sich selbst überlassen, alsbald zu einer Kugel formen. Würde man umgekehrt aus einem Kristall von Ammoniumoleathydrat eine Kugel ausschneiden, so würde sich diese sofort zur normalen oktaederähnlichen Form ausrecken. Eine aus einem festen, wenn auch sehr weichen Kristall geschnittene Kugel würde dagegen ihre Form behalten, da die Existenz der für den festen Zustand charakteristischen Elastizitätsgrenze innere Hemmungen voraussetzt, welche solche Wirkung der Molekularkräfte ausschließen. Demgemäß sind die Kristalle des Ammoniumoleathydrats als flüssige Kristalle zu bezeichnen.

Flüssigkeiten, in welchen Ammoniumoleat nur wenig löslich ist, sind Petroleumäther, Petroleum und mineralisches Schmieröl. Besonders eine dickflüssige Sorte des letzteren

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. Kristallogr. 1. p. 433. 1877; Elster-Geitel-Festschrift 1915. p. 381; Ann. d. Phys. 48. p. 177. 1915.

2) Derselbe, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1913, Nr. 13.

3) Derselbe, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 8. p. 143. 1906; 16. p. 443. 1914; Physik. Zeitschr. 7. p. 722, 789. 1906.



erwies sich für meine Versuche vortrefflich geeignet. Es genügt, etwas von der schleimigen Masse in einem solchen Öltropfen zu verteilen und durch Hin- und Herschieben des Deckglases zu verreiben, um die schönsten flüssigen Kristalle zu erhalten, die namentlich bei sehr dünner Schicht die Form langer dünner Stäbchen annehmen können. Die Brechungsindizes dieser flüssigen Kristalle und des Öles sind genügend verschieden, um die Beobachtungen in gewöhnlichem Licht machen zu können. Da auch keine Erwärmung und Kühlung nötig ist, genügt zu diesen fundamentalen Beobachtungen jedes beliebige Mikroskop (wie es auch für biologische Zwecke benutzt wird) mit etwa 100–300facher Vergrößerung.<sup>1)</sup>

Bei längerer Einwirkung des Mineralöles scheint sich durch Entziehung von Ammoniak saures Ammoniumoleat zu bilden, welches den Kristallen beigemischt bleibt und, da es eine weiche feste Substanz ist, das Zusammenfließen erschwert. Vermutlich lassen sich durch solche Zumischung stetige Übergänge von den schleimig-flüssigen zu den zähflüssigen und festen Kristallen erzielen.

Benutzt man an Stelle des Mineralschmieröles Petroleum, welches sich anscheinend in geringer Menge auch den flüssigen Kristallen beimischt, so wird deren Zentralkraft-Ober-

---

1) W. Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl. 1913, p. 666, glaubt, zwischen flüssigen Kristallen und der Umwandlungstemperatur enantiotroper Modifikationen sei ein Zusammenhang vorhanden. Hier trifft dies nicht zu, da eine solche nicht existiert (vgl. übrigens Ann. d. Phys. 43. p. 112. 1914). Quantitative (nicht mikroskopische) Versuche, von welchen Nernst bessere Aufklärung erhofft, lassen sich mit Ammoniumoleathydrat ebenfalls ausführen. Verrührt man eine größere Menge desselben in Alkohol, so bildet sich nach längerem Stehen ein flüssig-kristallinischer Bodensatz, der beim Neigen des Gefäßes wie jede schleimige Flüssigkeit immer bestrebt ist, horizontale Oberfläche anzunehmen und eventuell mittels eines Scheidetrichters von der überstehenden Lösung getrennt werden kann. Man wird bei diesem nach üblichen Methoden die genaue chemische Zusammensetzung, etwa den Prozentsatz von beigemischem sauren Ammoniumoleat, welches sich durch den Einfluß des Lösungsmittels (Ammoniakentziehung) gebildet hat, etwaige Beimischung des Lösungsmittels selbst und deren Einfluß auf die physikalischen Konstanten, z. B. auf den mittleren Wert der inneren Reibung (bei Kristallen ist diese von der Richtung abhängig) und ähnliches bestimmen können. Bisher haben solche Messungen aber lediglich das mittels meines Kristallisationsmikroskops Gefundene bestätigt.

flächenspannung genügend groß, um kugelige Gebilde hervorzubringen, ähnlich wie wenn man an Stelle von reinem Alkohol wässrigen Alkohol verwendet, wobei sich ein wasserreicheres Hydrat bildet, das sich mit den flüssigen Kristallen zu Mischkristallen vereinigt.

Beobachtungen über das Zusammenfließen der Kristalle lassen sich besonders leicht ausführen, wenn man durch geringe Verschiebung des Deckglases Berührung derselben herbeiführt. Um eine Deformation durch den Druck des letzteren zu hindern, habe ich (nach Analogie der zu biologischen Versuchen gebräuchlichen Kompressorien) den in Fig. 3 dargestellten einfachen Apparat konstruiert, der sich übrigens

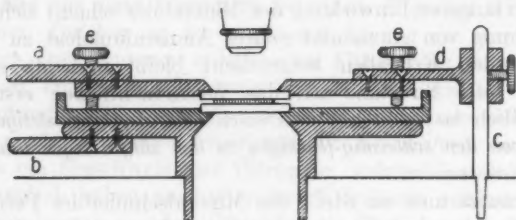


Fig. 3.

auch als Kompressorium sowie allgemein zum Studium von Deformationen verwenden läßt und deshalb zweckmäßig „Deformatorium“ genannt werden könnte.

Das (runde) kräftige Deckglas ist (mit Syndetikon) in eine mit Griff *a* versehene runde Messingscheibe eingekittet und wird von dem ebenso in eine Messingscheibe (mit vorstehendem Rand) eingekitteten Objektträger durch die vier Schrauben *ee* in bestimmtem (veränderlichen) Abstand gehalten. Der Griff gestattet, dasselbe hin und her zu schieben, sowie auch, es um den Mittelpunkt des Gesichtsfeldes zu drehen. Letzteres wird in Wirklichkeit so bewirkt, daß der auf dem Drehtisch des Mikroskops befestigte Objektträger mittels des Griffes *b* gedreht wird, während die Deckglasfassung durch ein in die gewöhnlich zur Aufnahme des Blasröhrchens dienende Öffnung des Objektisches eingreifendes, vertikal verstellbares Stäbchen durch die Klemmvorrichtung *d* festgehalten wird. Dieses Stäbchen dient auch als Achse, um welche sich die Deckglasfassung bei der hin und her gehenden Bewegung dreht,

die in Wirklichkeit also eine Bewegung im Bogen ist, aber als geradlinig betrachtet werden kann, da sie durch den aufragenden Rand der Objektträgerfassung auf eine sehr kleine Strecke (im Maximum) eingeschränkt wird, von welcher gewöhnlich überdies nur ein kleiner Bruchteil wirklich benutzt wird.

Man kann sich nun mit dieser Vorrichtung, wie gesagt, leicht davon überzeugen, daß wenn zwei der flüssigen Kristalle in innige Berührung kommen, sie ähnlich wie zwei Plateausche Öltropfen zu einem einzigen Individuum von normaler Form und Struktur zusammenfließen (spontane Homöotropie), wie ich dies schon früher mehrfach beschrieben und auch kinematographisch<sup>1)</sup> aufgenommen habe.

### 3. Halbisotrope Struktur.

Bei den ersten Beobachtungen zwischen gekreuzten Nicols ohne diesen Apparat machte ich die Erfahrung, daß bald da, bald dort einzelne Kristalle plötzlich scheinbar verschwinden oder daß ein größerer Kristall an einem Ende zu verschwinden beginnt und dieser Vorgang allmählich fortschreitet, bis er ganz verschwunden ist. Die Beobachtung im natürlichen Licht ergab die Aufklärung. Es handelte sich um einen neuen, der Physik früher nicht bekannten Adsorptionsvorgang, den ich als Erzeugung *spontaner Halb- (oder Pseudo-)Isotropie* bezeichnete.

Die Kristalle<sup>2)</sup> verschwinden in Wirklichkeit nicht, sondern zerfließen auf dem Glas, sobald sie mit demselben in Berührung kommen, zu einachsigen Scheibchen (Fig. 4). (Sie werden optisch einachsig, auch wenn der Stoff an sich zweiachsig ist.) Die Adsorptionskraft des Glases bedingt, daß sich die optische Achse überall senkrecht zu dessen Oberfläche richtet<sup>2)</sup>, wie wenn die Moleküle optisch einachsige Blättchen wären, die sich



Fig. 4.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 48, p. 177. 1915.

2) Derselbe, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22, Taf. 2, Figg. 16–20; Taf. 3, Figg. 17 u. 18.

der Gasoberfläche parallel zu richten suchen.<sup>1)</sup> Da die optische Achse die Richtung der Längsachse der Stäbchen hat, *stellt sich auch die Längsachse senkrecht zum Glase*. Aus diesem Grunde wird die Erscheinung vollständiger als „Erzeugung spontaner Halbisotropie und Aufrichtung“ bezeichnet.

Zur Entdeckung der Erscheinung war ich bereits durch Untersuchung der Reinitzerschen trüben Schmelzen gelangt; denn die angeblich isotrope Flüssigkeit, in welcher (nach Reinitzer) doppeltbrechende feste (weiche) Kriställchen schwimmen sollten, ist nichts anderes als eine aufgerichtete halbisotrope kristallinische Flüssigkeit. Erst durch Aufklärung dieses Umstandes gelang mir der Beweis, daß die trüben Schmelzen nicht heterogene breiartige Massen, sondern homogene kristallinische Flüssigkeiten sind.<sup>2)</sup>

Befördert wird die Parallelrichtung der Blättchenmoleküle zum Glase durch Anpressen des Deckglases gegen den Objektträger (*erzwungene Halbisotropie und Aufrichtung*). Zur Beobachtung hat man bei dem beschriebenen Apparat nur die vier Schrauben, durch welche der Abstand beider Glasflächen reguliert wird, zurückzudrehen, so daß er als Kompressorium wirkt. An den Rändern der Masse und da, wo das Öl, das sich in Streifen zusammenzieht, die direkte Berührung mit dem Glase hindern, bleiben zwischen gekreuzten Nicols hell erscheinende Streifen, welche identisch sind mit Reinitzers „öligen Streifen“ bei Cholesterylbenzoat.

Ähnlich einer Glasfläche vermag auch die Grenzfläche gegen Luft das spontane Auftreten der Halbisotropie und Aufrichtung zu veranlassen. Kommt z. B. ein flüssig-kristallinisches Stäbchen mit einer Luftblase in Berührung, so stellt

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 56. p. 786. 1895; Ann. d. Phys. 19. p. 407. 1906; Zeitschr. f. physik. Chem. 56. p. 754. 1906; Physik. Zeitschr. 7. p. 579. 1906; 8. p. 48. 1907; 10. p. 575. 1910; 15. p. 617. 1914; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22. Taf. 2 u. 3; 1912, Nr. 13. Taf. 2.

2) Die öfters auch in neuester Zeit sich findende Angabe, die spontane Halbisotropie sei von Vorländer entdeckt worden, ist unrichtig. Derselbe hielt noch 1906 diese Strukturen, die er „dunkle Modifikationen“ nannte, für *polymorphe Modifikationen*. Nach der von ihm festgehaltenen Identitätstheorie des Polymorphismus müßten ihre Eigenschaften allerdings andere sein, was aber nicht zutrifft. Vgl. O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 73. p. 619. 1910 und D. Vorländer, Ber. d. D. chem. Ges. 40. p. 1972. 1907.

es sich alsbald radial und zerfließt zu einer halbisotropen Schicht, wie Fig. 5 andeutet.<sup>1)</sup>

Die oben erwähnten Stäbchen, zu welchen sich kleine Partikelchen von Ammoniumoleat-hydrat in Schmieröl ausstrecken oder zu welchen sie zusammenfließen, haben ebenfalls halbisotrope Struktur, wie schon daraus hervorgeht, daß ihr Querschnitt kreisförmig, ihre Form also zylindrisch ist. Die Grenzfläche gegen die isotrope Flüssigkeit<sup>2)</sup> scheint also ähnlich zu wirken, wie die Grenze gegen Luft, wenn auch minder intensiv.<sup>3)</sup>

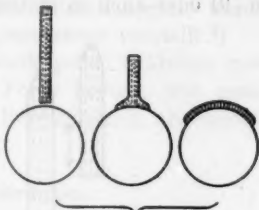


Fig. 5.

#### 4. Das Zusammenfließen.

Die Länge der zylindrischen Stäbchen kann sehr verschieden sein; sie sind immer *Gleichgewichtsformen*, haben also nicht das Bestreben, sich zu verlängern oder zu verkürzen. Genauere Beobachtung ergibt, daß *ihre beiden Enden im allgemeinen nicht ganz gleich beschaffen sind*, das eine mehr spitz, das andere mehr stumpf, so daß man sie *hemimorph* nennen kann.

Befinden sich zwei gleichlange Stäbchen gleichgerichtet in gleicher Linie hintereinander, so entsteht, sobald sie in Berührung kommen und infolgedessen (ähnlich wie zwei Öltröpfchen) zusammenfließen, ein doppelt so langes Stäbchen, wie schematisch in Fig. 6 dargestellt ist.

Beim Zusammenfließen paralleler gleichgerichteter Stäbchen in Nebeneinanderstellung resultiert ein gleichlanges Stäbchen von doppeltem Querschnitt, die Moleküle bleiben also einfach nebeneinander gelagert, sie schieben sich nicht zwischen

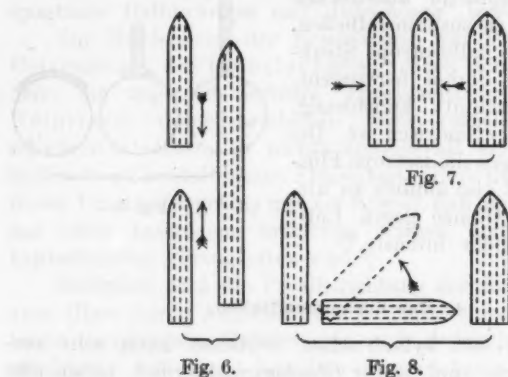
1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 12, p. 332. 1903; Flüssige Kristalle Taf. 9. Figg. 2 u. 3. 1904.

2) Derselbe, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22 § 8, p. 20.

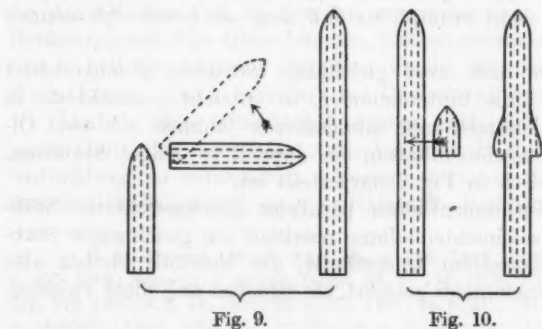
3) Sehr kleine freischwebende Kristalle scheinen die Form sehr schlanker Oktaeder mit gerundeten Kanten zu haben, also Raumgitterstruktur zu besitzen (Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22, Taf. 2, Nr. 13. Taf. 2. 1912).

einander, denn dies müßte Änderung der Länge zur Folge haben (Fig. 7).

Beim Zusammenfließen in gekreuzter Stellung (Figg. 8 u. 9) oder auch in spitzwinklig schiefer (in den Figuren punk-



tiert) tritt zunächst mit einem Ruck Parallelstellung ein, sodann Vereinigung zu einem einzigen Stäbchen.



Bei seitlichem Einfließen eines kurzen Stäbchens in ein längeres erhält letzteres einen symmetrisch gestalteten Wulst (Fig. 10), was erkennen läßt, daß sich die Blättchen außerordentlich leicht parallel ihrer Fläche verschieben, andererseits aber sofort gewissermaßen „einschnappen“, sobald ihre Achsen (die zentralen Normalen) übereinstimmend geworden sind,

denn der Wulst zeigt übereinstimmende Auslöschung mit der übrigen Masse des Stäbchens.

Besser verständlich als einfach durch die Annahme schalenartiger Form der Blättchen wird das Einschnappen, wenn man sich dieselben als *astatische Magnetsysteme* vorstellt.<sup>1)</sup>

Durch Einfließen zahlreicher Kristalle gehen Stäbchen mit vielen Wülsten, also *puppenartiger Form* hervor, wie man solche mehrfach in meinen früheren Publikationen abgebildet findet.

### 5. Konische Strukturstörungen.

Ist eine halbisotrope Schicht frei von den auf p. 736 erwähnten „*öligen Streifen*“, so erscheint sie naturgemäß nicht trüb, sondern klar, weil kein Grund zu einer Lichtzerstreuung wie bei festen kristallinen Massen, die aus regellos orientierten doppeltbrechenden Kriställchen bestehen, vorliegt.

Da auch beim Zusammenfließen flüssiger Kristalle infolge der Wirkung der molekularen Richtkraft Gleichrichtung der Moleküle (spontane Homöotropie) eintritt, hat man den Schluß gezogen, auch jede beliebige größere Menge reiner kristallinischer Moleküle müßte ebenso klar wie ein einzelner Kristall sein, falls sie wirklich chemisch homogen wäre; die tatsächliche Trübung sei somit nur durch heterogene Beschaffenheit zu erklären.

Man hat aber dabei das Auftreten der *konischen Strukturstörungen* übersehen, welche bei festen Kristallen nicht auftreten, daher unbekannt waren, und eine ganz *neue* Wirkungsart der Molekularkräfte darstellen, die von mir zuerst bei Ammoniumoleathydrat beobachtet wurde.<sup>2)</sup> Die nähere Aufklärung hat freilich noch längere Zeit in Anspruch genommen und wird in eingehender Weise erst im Nachfolgenden auf Grund neuester Versuche beschrieben.

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. **10**. p. 553. 1909; Die neue Welt der flüssigen Kristalle p. 347. 1911; Prometheus **25**. p. 1. Fig. 3. 1913.

2) Derselbe, Wied. Ann. **56**. p. 771. 1895; „Flüssige Kristalle“ 1904, p. 39–41; Ann. d. Phys. **19**. p. 22. 407; **20**. p. 63. 1906; „Die scheinbar lebenden Kristalle“, Esslingen 1907, p. 28. Figg. 29 u. 30; p. 34. Fig. 46; p. 57. Figg. 103–108; Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **13**. p. 338. 1911; **15**. p. 413. 1913; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22. Taf. 4. u 5; 1912, Nr. 13. Taf. 1.



Der einfachste Fall der Bildung dieser Störungen tritt beim Zusammenfließen von stäbchenförmigen Kristallen ein, nämlich dann, wenn dieselben sich in *entgegengesetzter* Lage vereinigen. Erzielung homogener Struktur ist dann im allgemeinen nicht möglich, es entsteht eine Art Zwillings, wie es auch bei festen hemimorphen Kristallen beobachtet wird (Fig. 11). Die leichte Beweglichkeit der Moleküle flüssiger



Fig. 11.



Fig. 12.



Fig. 13.

Kristalle bedingt aber außerdem eine eigentümliche Störung der Struktur, wie sie die Figg. 12 u. 13 andeuten, weil die molekulare Richtkraft Parallelstellung der Moleküle hervorzubringen sucht, aber, sobald die genannte Struktur erreicht ist, wahrscheinlich *sich selbst daran hindert*, indem entgegengesetzte gleichstarke

Drehmomente entstehen, die sich gegenseitig kompensieren.

Die Größe der molekularen Richtkraft kommt dennoch dadurch zum Ausdruck, daß die Molekülreihen nach wie vor *geradlinig* bleiben, wie wenn sie beträchtliche *Steifigkeit* hätten, und nur aus ihrer parallelen Lage abgelenkt und kürzer oder länger würden. Sie gehen nunmehr fächer- oder strahlenartig von den Punkten des kreisförmigen Randes der „*Zwillings-ebene*“ aus, d. h. der Fläche, in welcher sich die entgegengesetzt liegenden Stäbchen vereinigt haben. Sie endigen in Punkten einer in der Mitte dieser Zwillings-ebene errichteten Senkrechten, der „*Achse*“<sup>1)</sup>, so daß alle *auf Doppelkegeln liegen, welche letztere zur gemeinsamen Achse haben, und den kreisförmigen Rand zur gemeinsamen Basis*. Solche zwillingsartige Strukturstörungen nannte ich „*komische Störungen*“.<sup>2)</sup> Sie stellen Molekularanordnungen dar, die trotz der großen Beweglichkeit der Moleküle und der Stärke der molekularen Richt-

1) Dieselbe kann auch ein feiner Faden fremder Flüssigkeit sein.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. 56. p. 786. Fig. 20—26. 1895; Ann. d. Phys. 12. p. 329. 1903; Flüssige Kristalle p. 40. Taf. 3—5. 1904; Ann. d. Phys. 19. p. 408. Figg. 1—12. 1906; Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 13. p. 338. 1911; Heidelb. Sitzungsber. 1911. Nr. 22. Taf. 4—5; Die neue Welt der flüssigen Kristalle p. 368. 1911; Ann. d. Phys. 1915 im Druck.



kraft *stabil* sind, ja sogar beträchtliche mechanische Eingriffe, z. B. Verbiegung der gemeinsamen Achse der Kegel ertragen können, ohne daß die geradlinige Beschaffenheit der Molekülreihen oder ihre fächerartige Gruppierung um die Punkte der Basis geändert würde.<sup>1)</sup>

Stäbchen mit doppeltkonischer Strukturstörung, bei welchen die Kegelbasis ganz im Innern liegt, können durch Zusammenfließen eines Zwillings mit einfachen Kristallen in übereinstimmender Lage hervorgehen, wie das Strukturschema (Fig. 14) erkennen läßt. Im polarisierten Licht sieht man bei bestimmter Lage der Schwingungsrichtung lediglich den Basisrand und die Achse als schwarze Linien hervortreten, bei der dazu senkrechten Lage wirkt die konische Störung linsenartig, es erscheint ein *dunkler Rhombus, umsäumt von hellen Brennlinien*, weil aus ersterem die Lichtstrahlen weggebrochen, in letzteren dagegen konzentriert werden. Natürlich erscheinen die Brennlinien nur bei bestimmter Tubusstellung in voller Schärfe und Helligkeit. (Abbildungen finden sich in der zitierten Literatur.)



Fig. 14.

Durch Zusammenfließen entgegengesetzt gerichteter paralleler nebeneinander liegender Stäbchen entstehen unsymmetrische Gebilde mit halben konischen Störungen, wie Fig. 15 zeigt, ebenso beim Zusammenfließen hintereinander befindlicher Stäbchen, welche die spitzen Enden einander zuwenden.<sup>2)</sup>

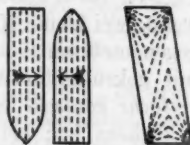


Fig. 15.

Durch Zusammenfließen im rechten Winkel zueinander stehender, aber ent-

1) Die Stabilität kommt aber nicht derjenigen der homogenen Struktur, bei welchen die Molekülreihen parallel sind, gleich; es besteht vielmehr ein Bestreben der Kegelbasis, sich bis zum Verschwinden zu kontrahieren, in welchem letzterem Fall die Störung natürlich beseitigt ist. Wenigstens beobachtete ich solches zuweilen bei *halben* doppeltkonischen Störungen, d. h. solchen, bei welchen die Kegelachse auf der begrenzenden Glaswand liegt und der Basisrand einen Halbkreis darstellt, dessen Endpunkte am Glase mehr oder weniger fest haften. Die Kontraktion setzt voraus, daß die Adhäsion am Glase nur gering ist. (Vgl. weiter unten, Selbstteilung von Myelinformen.)

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 19. p. 409. Figg. 26 u. 27. 1906.

gegengesetzt gerichteter Stäbchen können winkelartige Gebilde hervorgehen, welche mit einem gewöhnlichen Zwilling große Ähnlichkeit haben oder geradezu in einen solchen übergehen, wenn in jedem Teilkristall die Molekülreihen parallel bleiben.<sup>1)</sup>

Liegt der eine Arm eines solchen Zwillings in der Seherichtung, so erscheint er als runde Scheibe, an welche seitlich ein Stäbchenkristall angesetzt ist.

Sind die zusammenfließenden Kristalle von sehr verschiedener Größe, so pflegt der kleinere im größeren gewissermaßen aufzugehen; war die Lage entgegengesetzt, so bleibt



Fig. 16.

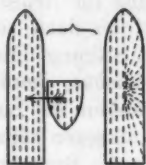


Fig. 17.

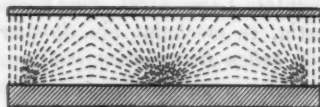


Fig. 18.

nur eine konische Strukturstörung übrig. So deutet Fig. 16 den Fall des Zusammenfließens bei Hintereinanderstellung, Fig. 17 bei Parallelstellung an. Bei Zwillingsstellung, z. B. wenn zwei kleine Kriställchen in einen großen Kristall von entgegengesetzten Seiten einfließen, entstehen konische Störungen mit gekrümmter Achse. Bei Fig. 16 ist das Ergebnis eine *einfache konische Störung*, deren Basis das stumpfe Ende des Stäbchens ist; bei Fig. 17 eine *halbe doppelkonische Störung*, bei welcher die Kegelachse in der Oberfläche liegt und der Rand der Basis ein Halbkreis ist, der ebenfalls in der Oberfläche endigt in Punkten, die gleichweit von der Achse entfernt sind. In Fig. 17 ist nur der Durchschnittspunkt desselben mit der Zeichnungsebene zu sehen.

Besonders geeignet zum Studium der konischen Störungen sind homogene halbisotrope Schichten, wie sie durch Zu-

1) Diese Zwillinge sind ebenfalls weniger stabil als die homogene Struktur und können deshalb von selbst in einfache Stäbchen übergehen. Vgl. O. Lehmann, Ann. d. Phys. 19, p. 409. Fig. 20. 1906; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22. Taf. 1, Fig. 16b; Ann. d. Phys. 35, p. 210. 1911; Arch. sc. phys. et nat. 32, p. 10. Fig. 5. 1911.

sammenfließen zahlreicher Kriställchen nach Fig. 7 an der freien Oberfläche einer Flüssigkeit entstehen können.

Bringt man z. B. einen Tropfen gesättigter alkoholischer Lösung von Ammoniumoleathydrat auf einen Objektträger (ohne Deckglas) und beobachtet ihn während des Verdunstens zwischen gekreuzten Nicols, so sieht man zahlreiche annähernd gleichgroße sich berührende schwarze Kreuze auftreten. Im natürlichen Licht erkennt man, daß diese herrühren von kreisrunden, sich berührenden *Scheiben mit dunklem oder hellem (Brenn-)Punkt in der Mitte*. Besser sind diese Scheiben zu sehen auf der freien Oberfläche von Paraazoxyphenetol, wo man auch leicht feststellen kann, daß es sich um konische Störungen in einer die Oberfläche bedeckenden halbisotropen Schicht handelt, deren Basis sich auf der Unterseite dieser Schicht befindet ähnlich, wie bei Fig. 18. Um die in der Oberseite befindlichen Kegelspitzen scharf zu erhalten, muß man den Mikroskoptubus entsprechend heben. Häufig sieht man dann auch ein *System feiner gerader Linien, welches die Kegelspitzen verbindet* und in dem gewöhnlichen Fall, daß die Kegel alle gleiche Größe haben, als ein Netzwerk gleichseitiger Dreiecke erscheint (Fig. 19). Fehlt dieses System von Linien, so verhält sich die Schicht optisch so, wie sich aus Fig. 18 ergibt. Ist es vorhanden, so ist das optische Verhalten etwas komplizierter, die Linien sind augenscheinlich Orte, wo Molekülreihen unter mehr oder minder großem Winkel zusammenreffen, was auf entsprechende Strukturstörung in dem Raume zwischen den Kegeln schließen läßt, d. h. auf andere Verteilung der Molekülreihen, aber ohne Änderung ihrer geradlinigen Gestalt. Sind nur einzelne solche konische Störungen vorhanden, so können sie ihren Ort ändern, in der halbisotropen Schicht gewissermaßen herumschwimmen, ohne daß sich ihre Größe dabei verändert.

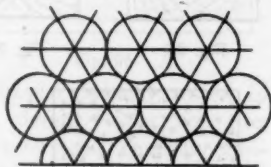


Fig. 19.

In einfacher Art kann man ferner die Bildung ähnlicher konischer Störungen beobachten bei einer mittels des beschriebenen Apparates (Fig. 3) hergestellten halbisotropen Schicht von Ammoniumoleathydrat zwischen gekreuzten

Nicols<sup>1)</sup>. Erweitert man nämlich den Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckglas durch Anziehen der erwähnten vier Stellschrauben, so sieht man in der dunklen Masse zahlreiche kreisrunde helle Flecke auftreten, die ähnlich wie Sphärokristalle von schwarzen Kreuzen durchzogen sind, bei welchen aber die Abstände der im weißen Licht auftretenden farbigen (im monochromatischen Licht dunklen) Ringe andere sind. In der Mitte zeigt sich ein je nach der Tubusstellung und nach der Orientierung der Störung (Kegelbasis unten oder oben) heller oder dunkler Fleck, der durch Zusammenbrechung der Strahlen (Brennpunkt) oder Zerstreuung derselben bedingt ist.

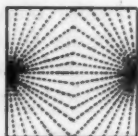


Fig. 20.

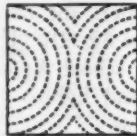


Fig. 21.

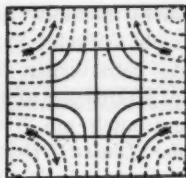


Fig. 22.

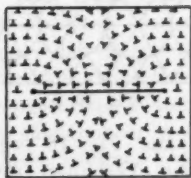


Fig. 23.

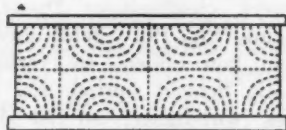


Fig. 24.

Diese Flecke sind nichts anderes, als in der Richtung der Achse gesehene konische Störungen.<sup>2)</sup> Bei einer doppelt-konischen Störung liegt die gemeinschaftliche Kegelbasis nicht einer der Glasflächen an, sondern tritt mitten zwischen denselben auf, so daß sowohl nach oben wie nach unten gerichtete Kegel entstehen, in welchen die optischen Achsen liegen wie

1) Die zweckmäßig durch eine Kuppelungsstange zur gleichzeitigen Drehung verbunden sind.

2) Vgl. besonders O. Lehmann, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 13. p. 341. 1911; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22. Taf. 4, Fig. 24.

bei Fig. 20, und die Flächen der Blättchenmoleküle senkrecht zu den optischen Achsen gerichtet zu denken sind, wie Fig. 21 andeutet. Den Anstoß zum Auftreten dieser merkwürdigen Molekularanordnung bildet wohl das Gleiten der Molekülschichten aneinander, wobei die Gleitflächen im Durchschnitt ungefähr den Strömungslinien bei zwei parallelen, aber entgegengesetzt rotierenden Wirbelringen (Fig. 22) entsprechen.<sup>1)</sup>

Die Trennungsebene der beiden konischen Störungen tritt, weil sie den Charakter einer *Zwillingssebene* hat, welche zwei in entgegengesetzter Stellung verbundene *hemimorphe* Kristalle trennt<sup>2)</sup>, bei schiefer Beleuchtung stark hervor. Zur Erklärung muß man gemäß Fig. 13 oder Fig. 23 die Moleküle *hemimorph* gestaltet denken.

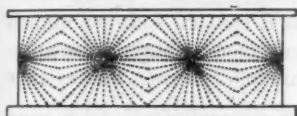


Fig. 25.

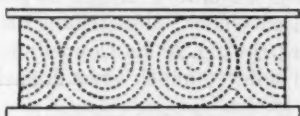


Fig. 26.

Bei einer ausgedehnten halbisotropen Schicht treten in ungefähr gleichmäßigen Abständen; deren Größe von den besonderen Umständen abhängt<sup>3)</sup>, zahlreiche konische Störungen auf, wie die Figg. 24 (Gleitrichtungen) und 25 u. 26 (Strukturen) andeuten.

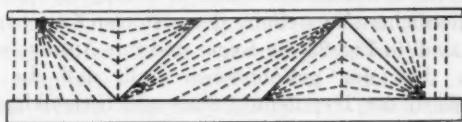


Fig. 27.

Gewöhnlich bilden sich wie in Häuten (Fig. 18) nur einfache Kegel aus. Sind zwei entgegengesetzt liegende einander sehr nahe, so tritt zwischen ihnen noch eine neue Störung der

1) O. Lehmann, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **16**, p. 447. 1914; Intern. Zeitschr. f. Metallogr. **6**, p. 224. 1914.

2) Derselbe, Ann. d. Phys. **20**, p. 63. 1906; „Die neue Welt der flüssigen Kristalle“ 1914, p. 266 u. 368. Eine ähnliche Zwillingssebene zeigt sich bei Kristalltropfen (Physik. Zeitschr. **12**, p. 540. 1911; Ann. d. Phys. **35**, p. 193. 1911; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22).

3) Ähnlich wie die Zahl der Kristallisationskerne bei Erstarrung.

Molekularanordnung ein, wie Fig. 27 im Durchschnitt darstellt. Es scheint sich deshalb zwischen die beiden Kegel (wegen der gestörten Lichtbrechung) gewissermaßen ein spindelförmiger Körper einzuschieben (wie Fig. 28 andeutet, die

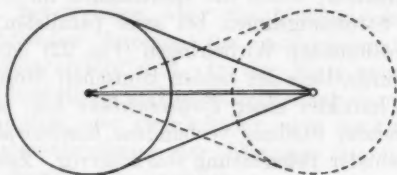


Fig. 28.

Basis des unteren Kegels ist punktiert gezeichnet), dessen Achse bei passender Tubusstellung als helle *Brennlinie* wahrgenommen wird (in Fig. 28 als Doppellinie eingetragen), während die Spindel selbst (ähnlich einer doppeltkonischen Störung, bei der aber

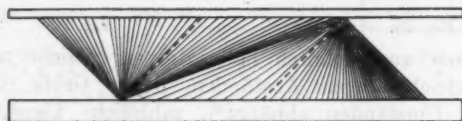


Fig. 29.

die Seiten des Rhombus Brennlinien sind) dunkel erscheint. Um eine deutlichere Vorstellung des gestörten Zwischengebietes zu geben, sind in Fig. 29 die Kegel und ihre Ansätze schattiert gezeichnet. Für den gewöhnlichen Fall, daß die Achsenabstände gleich der Hypotenuse eines gleichschenkligen recht-

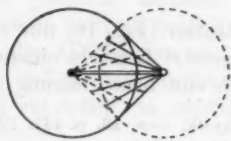


Fig. 30.

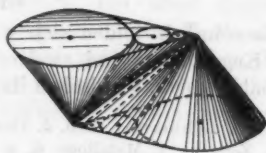


Fig. 31.

winkligen Dreiecks sind, dessen Kathodenlänge gleich dem Radius der Basis ist, stellt Fig. 30 den Verlauf der Molekülreihen in dem Zwischengebiet der Kegel dar. Bei größeren

Abständen tritt eine weitere Komplikation dadurch ein, daß sich das Zwischengebiet mit neuen konischen Störungen erfüllt, welche, wie aus Fig. 31 zu ersehen, von den Konusspitzen ausgehen und die die Kegel berührenden Ebenen ebenfalls berühren. Auch die zwischen ihnen übrigbleibenden Zwischenräume füllen sich mit noch schlankeren Kegeln, deren Dicke so gering sein kann, daß sie nur als feine Streifung erscheinen.

Kommen zu den beiden Hauptkegeln weitere hinzu, etwa ein zweites Paar, welches mit den beiden ersten ein Quadrat bildet, derart, daß sich die Projektionen der Basisflächen

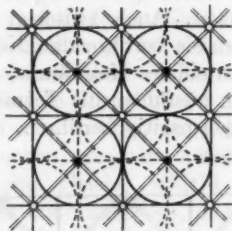


Fig. 32.

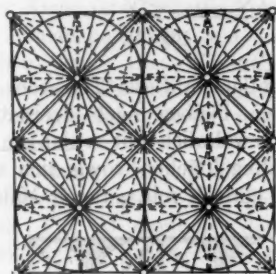


Fig. 33.

wie bei Fig. 30 überdecken, so schließen sich die Grenzen der gestörten Zwischengebiete scheinbar ebenfalls zu einem Quadrat zusammen (Fig. 32), dessen Seiten aber abwechselnd oben und unten liegen, ebenso wie die Verbindungslinien der Kegelspitzen (die unteren sind punktiert eingetragen). Von den beiden unteren Kegelspitzen gehen Molekülstrahlen nach der Verbindungslinie der oberen, ebenso von den oberen nach der Verbindungslinie der unteren (Fig. 33). Zwischen diesen äußersten Strahlen und der Mitte liegen alle möglichen übrigen, von welchen aber keiner eingetragen wurde, um die Figur nicht zu kompliziert zu machen.<sup>1)</sup> An einem räumlichen Modell, welches einfach herzustellen ist, kann

1) Die Mittelpunkte der oberen Kegelgrundflächen sind in Fig. 32 u. 34 als schwarze Punkte eingetragen, die der unteren als helle (kleine Ringe), wie sie tatsächlich erscheinen, wenn man auf den Rand der oberen Grundflächen scharf einstellt.



man den Verlauf der Strahlen, welche für jede Stelle die Richtung der optischen Achse (der Molekülachsen) angeben, leicht übersehen.

Die Kegel füllen den Raum nicht vollständig aus, es

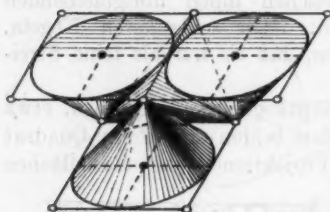


Fig. 34.

bleiben zwischen ihnen *tetraedrische Hohlräume*, wie Fig. 34 andeutet. Auch diese sind mit geraden Molekülreihen angefüllt, welche sich fächerartig von allen Punkten der unteren Kante des die Kegel berührenden Tetraeders zu allen Punkten der oberen (bzw. umgekehrt) spannen. Auch zwischen den

Seitenflächen dieser Tetraeder und den sie berührenden Kegelflächen bleiben noch dreiseitig pyramidale Hohlräume, die sich gewöhnlich mit schlanken Kegeln ausfüllen, die Tetraeder und Kegelflächen, sowie sich selbst gegenseitig berühren, oder auch einfach mit geraden Molekülreihen.

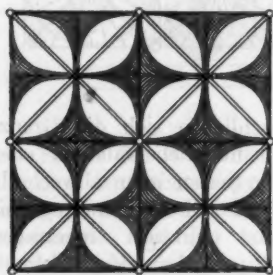


Fig. 35.

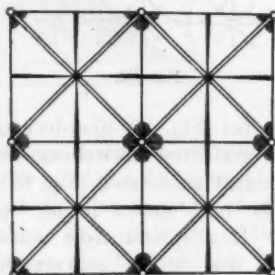


Fig. 36.

Hängt man an das erste von Strahlen erfüllte Quadrat weitere gleichartige Quadrate, so entsteht das Strukturschema einer Schicht, welche zahlreiche symmetrisch verteilte konische Störungen enthält.

Aus dem Verlauf der Strahlen ergibt sich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen das Verhalten der Schicht zwischen gekreuzten Nicols. Fig. 35 zeigt den Anblick, wenn die Nicoldiagonalen den Verbindungslinien gleichartiger Kegelspitzen parallel sind, Fig. 36 den, falls sie die Richtung der



Verbindungslinien entgegengesetzter Kegelspitzen haben. Die letzteren sind die oben erwähnten Brennnlinien. Sie wurden wie in Fig. 32 als Doppellinien eingezeichnet.

Die kleinen schwarzen Kreuze in Fig. 36 sind umgeben von Newtonschen Ringen, derart, daß in der Nähe des Kreuzes die Farben I. Ordnung erscheinen. Die Ringe stellen aber keine Kreise, sondern Quadrate mit eingedrückten Ecken dar, deren Diagonalen die Brennnlinien sind.<sup>1)</sup>

Weitere Komplikationen treten dadurch ein, daß im allgemeinen die Basisflächen der Kegel nicht wie hier der Einfachheit wegen angenommen wurde, gleich groß sind. Es kann deshalb z. B. ein unterer Kegel (statt wie in Fig. 34 von vier) etwa von sechs oberen Kegeln geringerer und unter sich verschiedener Größe umgeben sein. Das Wesentliche der Betrachtung bleibt dennoch bestehen. Zu große Zwischenräume erscheinen wie bei Fig. 31 mit gleichgerichteten schlanken Kegeln ausgefüllt.

Ferner können an Stelle der einfachen Kegel, wie oben besprochen, doppelte konische Störungen treten. Man denke sich eine gleiche Schicht, wie sie Fig. 33 darstellt, derart auf die erste aufgelegt, daß sich die Ränder der Grundflächen der Kegel decken, so verwandelt sich die eine Art von Kegeln in Doppelkegel. Legt man ebenso eine dritte Schicht auf, so wird auch die andere Art von Kegeln, wenigstens zum Teil, zu Doppelkegeln, und fährt man so weiter, so wird schließlich der ganze Raum mit Doppelkegeln ausgefüllt, und sowohl im Innern derselben wie in deren Zwischenräumen sind die Molekülachsen in geraden Linien angeordnet, deren Richtung allerdings eine sehr stark wechselnde ist. Man kann sich leicht vorstellen, daß der Übergang von dieser zwillingsartigen Struktur, obschon sie im Grunde keine stabile ist, zur normalen halbisotropen Struktur, bei welcher alle Molekülachsen parallel sind, auf große Schwierigkeiten stößt, da sich die Molekeln gerade durch ihre Richtkräfte gegenseitig an der Parallelrichtung hindern. Tatsächlich vermag sogar heftige mechanische Deformation, wie sie mit dem oben beschriebenen

---

1) O. Lehmann, Wied. Ann. 56. p. 771. 1895; „Flüssige Kristalle“, 1904, p. 41, Figg. 73a u. 73b; „Die neue Welt der flüssigen Kristalle“, 1901, p. 373, Fig. 246. Vgl. auch G. Friedel u. F. Grandjean, Compt. rend. 151. p. 327. 442. 1910.

Apparate (Fig. 9) leicht ausführbar ist, unter Umständen das kunstvolle Molekulargebäude nicht zu zerstören.<sup>1)</sup>

Noch in anderer Weise kann sich die flüssig-kristallinische Masse mit solchen Doppelkegeln erfüllen, wie bereits in den Figg. 25 u. 26 angedeutet ist.

Da diese Figuren, weil nur Durchschnitte darstellend, wenig anschaulich sind, habe ich in Fig. 37 noch eine ent-

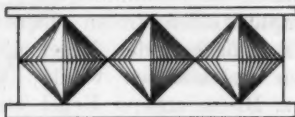


Fig. 37.

sprechende Anordnung schattierter Doppelkegel beigelegt. Die neue Anordnungsart besteht nun darin, daß sich auch die Zwischenräume dieser Doppelkegel mit Doppelkegeln ausfüllen, was natürlich erscheint, wenn auch senkrecht zu der früher allein betrachteten Zugspannung Zugspannungen auftreten<sup>2)</sup>, und zwar sind, da die Schicht halbisotrop vorausgesetzt wurde, zwei zueinander senkrechte Richtungen ent-

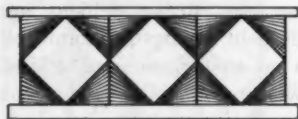


Fig. 38.

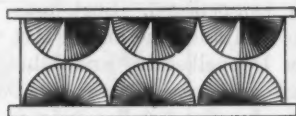


Fig. 39.

sprechend den Figg. 38 u. 39, wobei die Hälfte jedes Doppelkegels durch die begrenzende Fläche abgeschnitten ist, gleichberechtigt.

Um eine deutlichere Vorstellung davon zu geben, wie die Kegel gegenseitig liegen, sind in Fig. 40 vier nebeneinander

1) Schließlich tritt allerdings Gleichrichtung der Achsen (erzwungene Homöotropie) ein (vgl. „Flüssige Kristalle Kristalle“ 1904, Taf. 8; „Die neue Welt der flüssigen Kristalle“ 1911, p. 186).

2) Natürlich kann es sich nur um temporäre Spannungen handeln, da flüssige Kristalle nur unvollkommene Elastizität besitzen, dauernde Spannungen also unmöglich sind.

befindliche Kegel gezeichnet, die halben zu ganzen ergänzt, in Fig. 41 sechs, welche den Raum eines regulären Oktaeders nahezu ausfüllen, doch nicht ganz, da in der Richtung der Würfeldiagonalen (trigonalen Achsen) dreiseitig-pyramidale

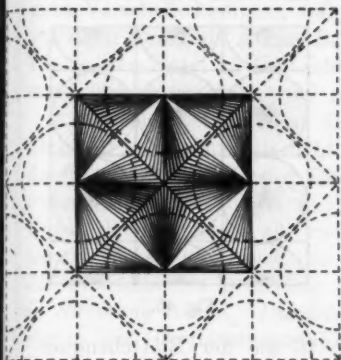


Fig. 40.

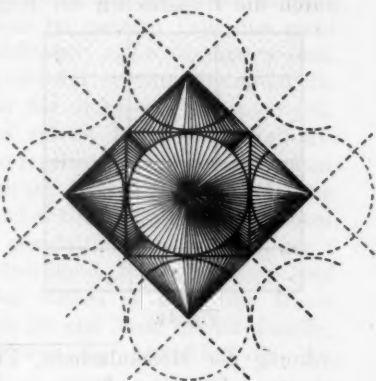


Fig. 41.

Hohlräume übrigbleiben, welche sich in Wirklichkeit mit schlanken Kegeln mit gemeinschaftlicher Spitze ausfüllen, die die vorhandenen Kegel und sich gegenseitig berühren.

Durch Aufeinanderlegen von Kegelschichten, entsprechend Fig. 40, kann man den ganzen Raum mit Doppelkegeln erfüllen.

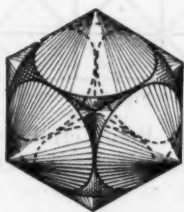


Fig. 42.

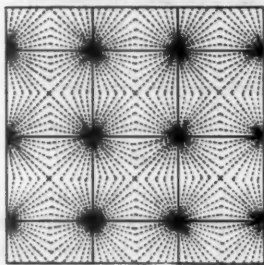


Fig. 43.

Immer nehmen je sechs derselben den Raum eines regulären Oktaeders ein, dessen Seitenflächen sie berühren, wie die Figg. 41 u. 42 erkennen lassen.

Wird eine Schnittebene durch die Kegelachsen wie bei Fig. 37 gelegt, so ist die Anordnung der optischen Achsen die in Fig. 43 gezeichnete, die der Blättchenquerschnitte die in Fig. 44 dargestellte. Die Figg. 45 u. 46 zeigen Schnitte durch die Basisflächen der Kegel, und zwar Fig. 45 die An-

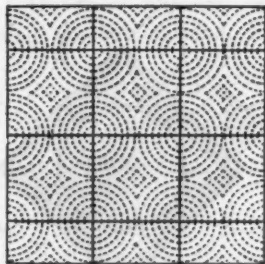


Fig. 44.

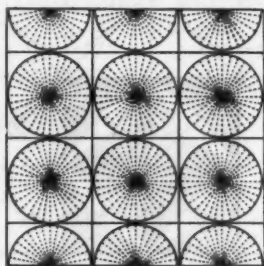


Fig. 45.

ordnung der Molekülachsen, Fig. 46 die der Blättchenquerschnitte. Die Doppellinien in Fig. 47 bedeuten Berührungslinien der Kegel, welche in diesem Falle Brennpunktlinien sind.

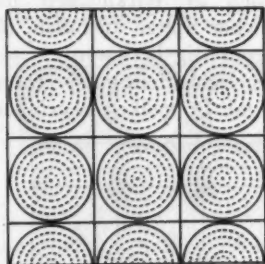


Fig. 46.

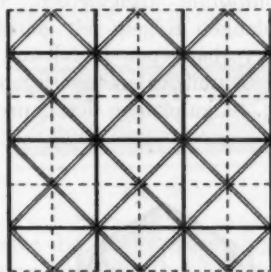


Fig. 47.

Auch bei solcher Anordnung ist der ganze Raum erfüllt von *geradlinigen* Molekülketten, deren Richtung mit der optischen Achse der Moleküle übereinstimmt.<sup>1)</sup>

1) Photographien nach der Natur finden sich (bei Paraazoxybenzoesäureäthylester, wo die Struktur dieselbe ist) in meinem Buch: „Flüssige Kristalle“, 1904, Taf. 3, 4, 5; ferner für Paraazoxymzäureäthylester in Wied. Ann. 19. p. 22. 407. 1906 u. „Scheinbar lebende Kristalle“, p. 28, Figg. 29 u. 30.

Ob die Doppelkegel nach der erstbeschriebenen Art (Kegelachsen parallel) angeordnet sind oder nach der zweiten, läßt sich dadurch entscheiden, daß im letzteren Falle bei schiefer Durchsicht, etwa im Falle von Deformation, die vertikal stehenden Basisflächen der quergestellten Kegel als Ellipsen zum Vorschein kommen, während im ersteren Falle dies nicht eintreten kann, da solche Basisflächen nicht vorhanden sind. Die in der Regel zu beobachtende Art der Anordnung ist die erste; die zweite tritt wohl nur bei dickeren Präparaten auf.

Natürlich ist auch in dem zuletzt behandelten Fall die Struktur im allgemeinen nicht so regelmäßig, wie sie die Figuren darstellen; an Stelle der Quadrate können andere Polygone treten, wenn die Kegel ungleiche Größe haben, von einem Punkt können mehr als vier gerade Linien ausgehen usw.; *wie verwickelt aber auch die Anordnung sein mag, stets sind die Molekülreihen geradlinig und bleiben es, wenn die Masse in Strömung kommt. Die Dichte ist und bleibt überall dieselbe, ebenso die Oberflächenspannung und die Löslichkeit (ev. der Schmelzpunkt).*

#### 6. Ränder, Perlen, Streifen, Ketten.

An den Rändern halbisotroper Massen, welche der Einwirkung des Glases entzogen sind, treten (vermutlich wegen Wirkung der Richtkraft-Oberflächenspannung) in der Regel von selbst konische Störungen der Molekularstruktur auf. An der Grenze gegen Luft sucht sich nämlich (ebenso wie an der Grenze gegen Glas) die Blättchenebene parallel

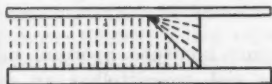


Fig. 48.

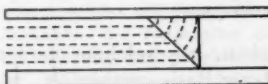


Fig. 49.

zur Grenzfläche, die optische Achse also zu derselben senkrecht zu stellen, so daß, wenn die Wirkung des Glases am Rande nur schwach ist, gewissermaßen Übergänge zwischen diesen beiden Stellungen entstehen, nämlich *halbe konische Störungen, deren Kegelachse in die Grenzfläche fällt*, wie sie die Figg. 48 u. 49 im Durchschnitt andeuten. Wie bei den konischen Störungen, die sich im Inneren der Schicht

bilden, kann die Kegelgrundfläche, also die halbkreisförmige Begrenzung derselben, sich oben oder unten befinden. Von oben gesehen erscheint eine halbisotrope Schicht in solchem Falle *am Rande gewissermaßen mit „Perlen“ besetzt*<sup>1)</sup> (Fig. 50). Diese Perlen können sprungweise zusammenfließen zu einer gleichmäßig beschaffenen Randzone, welche im Durchschnitt die in den Figg. 48 u. 49 dargestellte Struktur zeigt und deshalb zwischen gekreuzten Nicols naturgemäß überall da hell

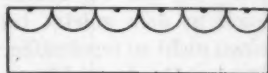


Fig. 50.

erscheint, wo sie schief zu den Nicoldiagonalen liegt. An der dickeren Seite zeigt sich infolge der Lichtbrechung eine dem Rande parallel laufende Brennlinie. Der dünnere Teil zeigt Interferenzstreifen aus gleicher Ursache wie die Schneide eines Gipskeiles.

Fig. 51 zeigt einen zylindrischen (gepreßten) halbisotropen Tropfen mit solcher gestörter Randzone, Fig. 52 einen eben-

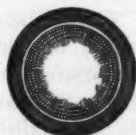


Fig. 51.

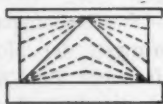


Fig. 52.

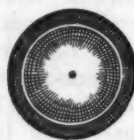


Fig. 53.

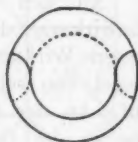


Fig. 54.

solchen, bei welchem in der Mitte eine konische Störung mit unterer Basis vorhanden ist, welche sich unmittelbar an die Randzone anschließt. Fig. 53 zeigt denselben Tropfen von oben gesehen; Fig. 54 einen Tropfen, bei welchem die Hälfte der Randzone obere, die andere untere Basis hat. (Der Einfachheit halber wurde die Schattierung weggelassen.)

Sehr häufig ist der Fall, daß *gleichgroße halbe konische Störungen mit oberer und unterer Basis abwechseln, derart, daß*

1) So drückten sich zuerst G. Friedel u. F. Grandjean l. c. aus.

die Achse der einen der Ausgangspunkt der Ränder der beiden benachbarten ist (Fig. 55).<sup>1)</sup>

Augenscheinlich beeinflussen sich die benachbarten Kegel; denn nur so läßt sich verstehen, daß sie alle gleiche Größe besitzen, sowie, daß der Rand der Basis eines Kegels als Fortsetzung der Achsen der beiden angrenzenden erscheint.

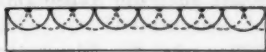


Fig. 55.

Man kann hieraus auf Gleichwertigkeit von Achse und Basisrand schließen, wie ja auch schon daraus hervorgeht, daß beide Orte sind, an welchen die optischen Achsen wenigstens teilweise radial oder die Blättchen in Ringen gruppiert

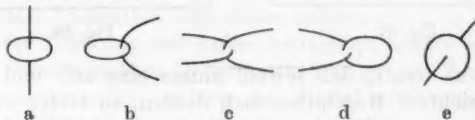


Fig. 56.

sind. Durch Biegung einer konischen Störung<sup>2)</sup> ist geradezu Überführung einer Achse in einen Basisrand möglich, wie die Figg. 56a—e andeuten, womit aber nicht gesagt sein

1) Besser als Ammoniumoleat zum Studium geeignet ist eine Mischung von Paraazoxymzimsäureäthylester (rein) und Cholesteryloleat, welch letzteres im geschmolzenen Zustande als Lösungsmittel dient, aber auch etwas den flüssigen Kristallen sich beimischt. Bei stärkerem Erhitzen bräunt sich die Schmelze, und die beim Abkühlen sich ausscheidenden flüssigen Kristalle zeigen infolge von Aufnahme des Farbstoffes intensiven Dichroismus, derart, daß sie in der Richtung der optischen Achse gesehen weiß, quer dazu gelb erscheinen. Halbisotrope Schichten sind deshalb weiß, die konischen Störungen im Innern oder am Rande gelb. Noch auffälliger tritt die verschiedene Orientierung der letzteren im polarisierten Lichte hervor, da bei Querdurchsicht die Farbe intensiv gelb ist, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes (kurze Nicoldiagonale) der optischen Achse parallel ist, dagegen weiß bei um 90° verdrehter Richtung. Die konischen Störungen zeigen also in diesem Falle entsprechend intensiv gelbe Sektoren. Gleiches gilt für die gleichmäßigen gestörten Randzonen (Fig. 51—54).

2) Vgl. O. Lehmann, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22. Taf. 4, Fig. 33; Ann. d. Phys. 85. p. 210. 1911.



soll, daß diese Unstetigkeitslinien der Molekularstruktur nur die gezeichneten Formen annehmen können. Sie können z. B. auch zwei ineinander verschlungene Ellipsen oder zwei in einigem Abstand befindliche, zueinander senkrechte Gerade sein. Da nun die ursprüngliche Basis als Zwillingsfläche aufgefaßt wurde (Fig. 12), muß dasselbe auch für die neue Basis gelten. Man kann somit auch die Achse als eine Art Zwillingsgrenze ansehen.

Besonders auffällig tritt die Gleichwertigkeit von Basisrand und Achse dann hervor, wenn zwei halbisotrope Massen mit gestörten Rändern in Berührung kommen, also zusammenfließen. Geschieht dieses Zusammenfließen so, wie Fig. 57



Fig. 57.



Fig. 58.

zeigt, d. h. derart, daß sowohl immer eine auf- und eine abwärts gerichtete Kegelachse sich decken, so bildet sich, wenn auch die unteren Halbkegel vorhanden sind (Fig. 58), naturgemäß eine eigentümliche *Verkettung* der konischen Störungen. Jeder halbe Basisrand oben ist mit dem entgegengesetzt liegenden unten durch zwei Achsen zu einer *geschlossenen* Linie verbunden, in welche die angrenzenden wie Kettenglieder eingefügt sind. Ganz von selbst gehen diese geschlossenen gebrochenen Linien in abwechselnd entgegengesetzt schräggestehende, stetig gekrümmte über, so daß der Anblick

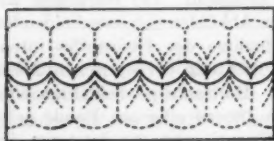


Fig. 59.

im natürlichen Licht der in Fig. 59 dargestellte wird.<sup>1)</sup> Die konische Struktur verrät sich durch die angedeutete Streifung.

Ist beim Zusammenfließen der halbisotropen Schichten die obige Voraussetzung des Zusammenstreffens entgegengesetzt gerichteter

Kegelachsen nicht erfüllt, oder sind die beiden Schichten

1) Auch diese Erscheinung zeigt sich besonders schön bei der oben empfohlenen Mischung von Paraazoxymzäureäthylester und Cholesterylöleat, und bei Anwendung von polarisiertem Licht werden infolge des Dichroismus die Bilder sehr kompliziert und von prächtigem Aussehen.



nur mit gleichmäßigen, gestörten Randzonen versehen, so ist das Endergebnis nichtsdestoweniger dasselbe, indem sofort bei der Berührung die Kegel von selbst entstehen und sich derart gegeneinander verschieben, daß die beschriebene stabile kettenartige Verschränkung entstehen muß.

Auch bei stäbchenförmigen halbisotropen flüssigen Kristallen entstehen vielfach von selbst konische Störungen, wahrscheinlich infolge von Deformation durch die Oberflächenspannung oder infolge der Strömung beim Zusammenfließen. Die Achse der Kegel ist immer parallel der optischen Achse des Kristalls (d. h. der Längsrichtung der Stäbchen), sofern nicht durch Verkettung *Schiefstellung* eintritt. Letzteres ist bereits bei den einfachen Kriställchen der Fall, die sich durch Ausscheidung aus erkaltender alkoholischer Lösung bilden und, solange sie noch Raumgitterstruktur haben, die Form tetragonaler Oktaeder<sup>1)</sup> annehmen sollten.

In der Richtung der Achse betrachtet, müßte ein solcher Kristall quadratischen Querschnitt zeigen; die Zentralkraft-Oberflächenspannung, welche der Richtkraftoberflächenspannung entgegenwirkt<sup>2)</sup>, strebt aber, denselben zur Kreisform zusammenzudrücken. Infolgedessen entstehen an den vier Ecken konische Störungen, doch nicht einfach Doppelkegel, sondern, weil es sich um den Rand einer halbisotropen Masse handelt, so wie im obigen beschrieben und in Fig. 60 angedeutet, abwechselnd nach oben und unten gerichtete halbe Kegel, die sich sofort infolge der Verkettung abwechselnd nach der einen und anderen Seite schiefstellen, so daß der Kristall, von der Seite gesehen, das Aussehen Fig. 61 gewinnt, wie man aus den früher gegebenen Photographien nach der Natur<sup>3)</sup> ersehen kann.

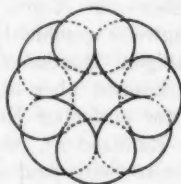


Fig. 60.



Fig. 61.

1) O. Lehmann, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22, Taf. 2.

2) Derselbe, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 16. p. 443. 1914.

3) Derselbe, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912, Nr. 13. Taf. 2, Fig. 34.

Da bei einem derartigen Kristall, der keine Raumgitterstruktur mehr besitzt, sondern halbisotrop geworden ist, ganz ebenso wie beim Rande einer halbisotropen Schicht der Durchmesser der konischen Störungen ein durch die Umstände bestimmter ist, muß Vergrößerung des Kristalls, sei es durch Wachstum, sei es durch Zusammenfließen (wie auch bei den in Schmieröl suspendierten nicht wachsenden Kriställchen) eine entsprechend *sprungweise Vermehrung der Zahl der „Perlen“* hervorbringen. Es können sich in der Tat 5, 6, 7... ja beliebig viele bilden; umgekehrt kann durch Verminderung der Größe, z. B. durch Verteilung, auch Reduktion auf 3 eintreten, wobei der Zwischenraum durch schlanke konische Kegel, wie in anderen Fällen, ausgefüllt sein kann (nur zwei scheinen molekular-mechanisch nicht möglich zu sein). Durch Verbiegung können die verketteten Ellipsen in Parabeln übergehen, welche eine *Längsstreifung des Kristalls* bedingen. Bei großen, durch Zusammenfließen zahlreicher Individuen entstandenen flüssigen Kristallen findet man als Wülste hervortretende zierliche Verkettungen konischer Störungen und dadurch bedingte Längsstreifung sehr häufig, wie man aus früher veröffentlichten Photographien und Zeichnungen ersehen kann.<sup>1)</sup>

Die beim Zusammenfließen halbisotroper Schichten entstehenden Ketten konischer Störungen sind im Grunde identisch mit Reinitzers „öligen Streifen“; sie können durch Zusammenfließen der Kegel, welches ebenso wie die Entstehung sprungweise geschieht, in *glatte Streifen* (entsprechend den gleichmäßigen Randzonen) übergehen.<sup>2)</sup> Solche glatte ölige Streifen können aber auch durch Zusammenfließen aneinandergereihter einfacher Kegel entstehen (wie bei Bildung gleichmäßiger Randzonen), wobei man dann eine Brennlinie auf der dickeren Seite und Interferenzstreifen zwischen gekreuzten Nicols auf der dünneren Seite der keilförmigen Schicht bemerkt, die sich, wie bei Scharfstellung zu erkennen, entweder auf der unteren oder oberen Seite der halbisotropen Schicht befinden kann. (Man denke in Figg. 48 u. 49 auch rechts halbisotrope Masse.)

1) O. Lehmann, l. c. 1911, Nr. 22. Taf. 5, Fig. 40b; Ann. d. Phys. 35. p. 211. 1911.

2) Die früher gegebene Darlegung der Struktur öliger Streifen (Phys. Zeitschr. 11. p. 579. 1910; „Die neue Welt der flüssigen Kristalle“, 1911, p. 198), muß also dementsprechend abgeändert werden.

Wird durch Strömung der halbisotropen Masse eine Verlängerung aus verketteten Kegeln gebildeter öligter Streifen herbeigeführt, so geschieht dies durch sprungweise Neubildung von Kegeln, ebenso eine Verkürzung durch sprungweises Verschwinden von Kegeln. Gleiches gilt für die Verzerrung stäbchenförmiger Kristalle, wie sie mittels des in Fig. 1 dargestellten Apparates durch Verschieben von Deckglas und Objektträger gegeneinander hervorgebracht wird. Die Kristalle können so zu langen Bändern ausgezogen werden, in welchen sich von selbst die optische Achse überall senkrecht zur Verschiebungsrichtung stellt (erzwungene Homöotropie<sup>1)</sup>), somit auch die Achse der konischen Störungen, die als mehr oder minder feine Streifung erscheinen. Dieselben können verkettete Störungen sein oder auch nebeneinander liegende (gewöhnlich halbe) doppeltkonische Störungen.<sup>2)</sup>



Fig. 62.



Fig. 63.

Sich selbst überlassen, suchen sich die Bänder zu kontrahieren, wobei einzelne solcher doppeltkonischen Störungen dadurch verschwinden, daß der Radius der Kegelbasis kleiner und kleiner und schließlich Null wird. Ferner zeigt sich ein Bestreben der Bänder, Zickzackform anzunehmen, unter fächerartiger Gruppierung der Streifung abwechselnd nach der einen und anderen Richtung, wodurch große konische Störungen hervorgehen, wie sie die Figg. 62 u. 63 zeigen. Man kann in solchen Gebilden eine Art *polysynthetischer Zwillinge* sehen; denn wenn zwei stäbchenförmige Kristalle in rechtem Winkel, d. h. in Zwillingsstellung, zusammenfließen, und nicht spontane Homöotropie, d. h. Herstellung einheitlicher Struktur unter selbsttätiger Parallelrichtung der Kristalle eintritt, sieht man an der Grenze fast immer eine doppeltkonische Störung

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 12. p. 311. 1903; „Die neue Welt der flüssigen Kristalle“, 1911, p. 186; Physik. Zeitschr. 14. p. 1131. 1913.

2) Photographien solcher vgl. Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22, Taf. 5.

auftreten, entweder so wie die Figg. 64 u. 65 zeigen, wobei die Grenzfläche Basis eines in rechtem Winkel gekrümmten Doppelkegels ist, oder wie bei Fig. 66, wobei der Rand der Basis eines halben Doppelkegels in einen Kristall sich als Achse eines Kegels im zweiten Kristall fortsetzt.<sup>1)</sup>

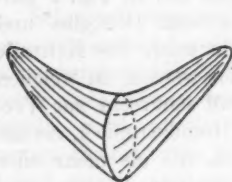


Fig. 64.



Fig. 65.

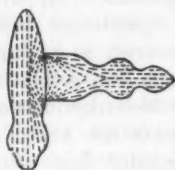


Fig. 66.

Bei halbisotropen Schichten (insbesondere bei Paraazoxyzimtsäureäthylester, gemischt mit Paraazoxyphenetol und Piperin) sieht man öfters am Rande stäbchenförmige Zwillingkristalle herauswachsen<sup>2)</sup>, welche scheinbar besonders groß ausgebildete halbe Kegel sind, in Wirklichkeit aber nur Zwillinge der genannten Art, wobei die Achse des einen Kristalls

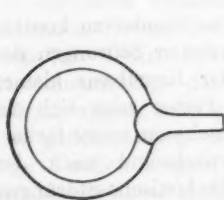


Fig. 67.

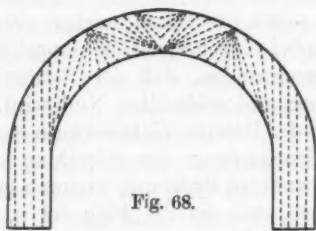


Fig. 68.



Fig. 69.

(d. h. die der halbisotropen Schicht) in der Sehrichtung liegt (Fig. 67).

Versuche über *Biegung langer stäbchenförmiger Kristalle*, die gleichfalls mittels des erwähnten Apparates (Fig. 3) leicht ausgeführt werden können, ergeben, daß auch hier keine stetige

1) Vgl. auch analoge Bildungen bei einfachen flüssigen Kristallen von Ammoniumoleathydrat, Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912, Nr. 13. Taf. 2, Fig. 19; Taf. 3, Fig. 55.

2) Vgl. die Anm. auf p. 742.

Krümmung<sup>1)</sup> der optischen Achsen, sondern nur *Fächerstruktur durch Bildung abwechselnd entgegengesetzt gerichteter konischer Störungen* auftritt, wie die Figg. 68 u. 69 andeuten.

Ganz allgemein kann man also sagen, daß bei jeder Deformation die schleimig-flüssigen Kristalle ihre Struktur immer nur derart ändern, daß an Stelle der homogenen halbisotropen Struktur ein Aggregat von konischen Störungen auftritt, wobei die Molekülachsen in geraden Linien angeordnet sind, welche Unstetigkeitslinien miteinander verbinden, die meist Kreise oder gerade Linien sind (oder auch Ellipsen und Parabeln) und infolge der Lichtbrechung als dunkle oder helle Fäden in der Masse erscheinen, eventuell als Grenzen von Unstetigkeitsflächen.

#### 7. Rosetten, Sphärokristalle und Myelinformen.

Wird ein schleimig-flüssiger Kristall, der nicht in der Richtung der Achse, sondern quer dazu ausgedehnt ist (z. B. eine halbisotrope Schicht), gebogen, so entsteht naturgemäß eine fächerartige Gruppierung konischer Störungen, wie Fig. 70 im Durchschnitt andeutet. Solche Gebilde sind Übergänge zur sphärolitischen Struktur (Fig. 71), wobei die Kegelachsen

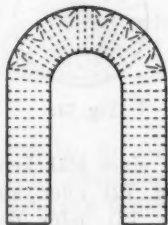


Fig. 70.

alle vom gleichen Punkte ausgehen. Beiden rosettenartigen Bildungen liegen sie alle in der gleichen Ebene<sup>2)</sup>; die Grenzlinien zwischen zwei aufeinander folgenden Kegeln treten als Brennnlinien bei richtiger Tubusstellung sehr hell

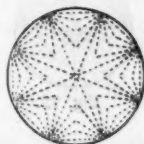


Fig. 71.

hervor, während die Kegel selbst, aus welchen das Licht durch Brechung abgelenkt ist, dunkel erscheinen. Die Zahl der Kegel ändert sich durch Beimischungen, z. B. bei Ammoniumoleathydrat bei Verwendung von Lösungsmitteln, welche teilweise Abspaltung von Ammoniak und deshalb Beimischung von saurem

1) Früher glaubte ich solche vor der „Knickung“ gesehen zu haben („Die neue Welt der flüssigen Kristalle“, p. 184).

2) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 19. p. 3, Figg. 29–34; 20. p. 68, Fig. 8. 1906; Prometheus 25. p. 4. 1913. Taf. 1, Figg. 1 u. 2.

Ammoniumoleat bedingen, was selbst wieder von der Temperatur abhängt. Kontaktbewegungen (auf kapillarer Ausbreitung beruhend) können stetiges scheinbares Wandern der Kegel hervorrufen, in Wirklichkeit fortgesetztes Verschwinden und Neubildung an etwas veränderter Stelle.<sup>1)</sup>

Durch steigende Aufnahme von saurem Ammoniumoleat können vielleicht stetige Übergänge zu den Kristallen des letzteren erzielt werden, die ebenfalls Fächerstruktur und sphärolithische Struktur aufweisen<sup>2)</sup>, aber nicht die Fähigkeit besitzen, zusammenzufließen, also mindestens den zähflüssigen oder wahrscheinlicher den weichen bildsamen festen Kristallen zuzurechnen sind.

Suspendiert man Teilchen von Ammoniumoleathydrat in Petroleum, so wird die Zähigkeit (jedenfalls wegen Aufnahme von Petroleum) vermindert; es entstehen *homogene Sphäro-kristalle, bei welchen eine Faserstruktur nicht mehr erkennbar ist, auch Myelinformen*. Häufig sind halbe derartige Sphäro-

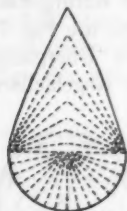


Fig. 72.

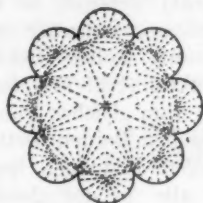


Fig. 73.

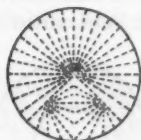


Fig. 74.

kristalle auf die Basis der konischen Störung eines stäbchen- oder kegelförmigen Kristalls aufgesetzt (Fig. 72) oder auf die konischen Störungen bei Rosetten (Fig. 73), oder der Sphärokristall enthält eine konische Störung (Fig. 74), deren Basis gewöhnlich als Abplattung der Kugeloberfläche erscheint und deren Spitze im Mittelpunkt liegt.<sup>3)</sup>

Durch Verwachsung von zwei Kugeln mit konischen Störungen gehen Doppelkugeln (Fig. 75) hervor und zwischen dieselben kann sich noch ein Zylinder mit radial stehenden

1) O. Lehmann, Physik. Zeitschr. 14. p. 1134, Fig. 6. 1913.

2) Vgl. mein Buch: „Flüssige Kristalle“, 1904, Taf. 1.

3) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 20. p. 65 Fig. 3. 1906.

Molekülachsen einfügen (Fig. 76), wahrscheinlich ein sehr feiner Faden isotroper Flüssigkeit, umgeben von dickem flüssig-kristallinischen Mantel. Gehen die Kugeln in halbe Sphärokristalle über, so daß also nur ein zylindrischer Stab mit halbkugeligen Enden ohne konische Störungen bleibt, so hat man eines der als Myelinformen bezeichneten Gebilde (Fig. 77), wie sie gewöhnlich durch lokale Quellung einer halbisotropen Schicht entstehen, d. h. durch Bildung einer Molekülverbindung des Stoffs mit dem Lösungsmittel.<sup>1)</sup>

Durch Pressung eines flüssigen Sphärokristalles zwischen Objektträger und Deckglas erhält man eine kreisförmige

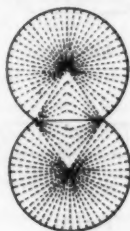


Fig. 75.

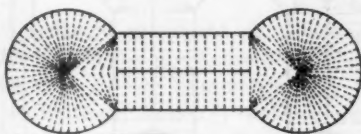


Fig. 76.

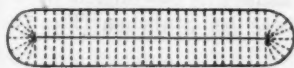


Fig. 77.

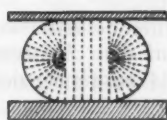


Fig. 78.

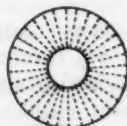


Fig. 79.

Scheibe, in deren Innerem die optische Achse überall senkrecht zum Glase steht, während sie am Rande noch radiale Richtung behält, wie die Figg. 78 u. 79 andeuten. Zwischen gekreuzten Nicols erscheint der innere Teil einer solchen Scheibe dunkel, der Rand hell, soweit nicht die Auslöschungsrichtungen mit den Nicoldiagonalen zusammenfallen.

Verzerrt man einen flüssigen Sphärokristall, so nimmt er, sich selbst überlassen, wieder vollkommene Kugelform an.

1) O. Lehmann, *Molekularphysik* 1. p. 522. 1888; *Ann. d. Phys.* 19. p. 22. 407; 20. p. 63. 1906; „Die scheinbar lebenden Kristalle“, 1907; *Biolog. Zentralbl.* 28. p. 481. 1908; „Die neue Welt der flüssigen Kristalle“, 1911. p. 264; *Sitzungsber. d. Heidelb. Akad.* 1913, Nr. 13. Taf. 1—5; *Ann. d. Phys.* 44. p. 969. 1914 und 48. p. 177. 1915.



Wird eine Stelle zu einem Faden ausgezogen<sup>1)</sup>, so wird dieser beim Aufhören der Kraft wieder eingezogen, wenn er lediglich eine Verzerrung darstellt, wie Fig. 80 für den Fall eines abgeplatteten Sphärokristalls zeigt. Ist aber an der Basis eine konische Störung entstanden (Fig. 81), so ist die Neigung zum Einziehen verschwunden.<sup>2)</sup> Beim Strecken einer Myelinform kann durch das Auftreten konischer Störungen eine plötzliche Verminderung des Durchmessers (Fig. 82) hervorgebracht

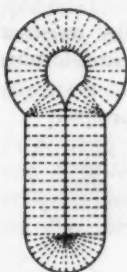


Fig. 80.

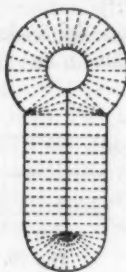


Fig. 81.



Fig. 82.



Fig. 83.

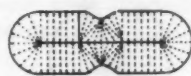


Fig. 84.

werden. Auch die Selbstteilung von Myelinformen (Figg. 83 u. 84) beruht auf dem Auftreten konischer Störungen, deren Basis sich alsbald zusammenzieht, was bei Stäbchen (Fig. 11) nicht möglich ist.

Kommt ein Sphärokristall an die freie Oberfläche des Petroleums (bei einem nicht mit Deckglas versehenen Präparat), so erweitert er sich rasch zu einem Ring, der schließlich in radial angeordnete stäbchenförmige Kristalle zerfällt. Ursache ist jedenfalls Kontaktbewegung, die dadurch entsteht, daß sich der Sphärokristall etwas in dem Petroleum auflöst und die entstehende Lösung geringere Oberflächenspannung besitzt als das reine Petroleum. Durch Reibung wird dann das flüssig-kristallinische Ammoniumoleathydrat von dieser Strömung mitgerissen. Durch Aufbringen beliebiger kleiner Stückchen von Ammoniumoleathydrat auf Petroleum, Olivenöl oder Schmieröl, kann man aus diesem Grunde eine

1) Vgl. auch O. Lehmann, Wied. Ann. 56. p. 788, Fig. 24. 1895, wo das Ausziehen eines Fadens aus einer Myelinform dargestellt ist.

2) Die Gestaltungskraft ist also entgegen meiner früheren Ansicht nicht einfach Richtkraftoberflächenpannung.



Ausbreitung derselben zu sehr dünnen Schichten beobachten, wobei sich zwischen gekreuzten Nicols die Änderung der Struktur leicht verfolgen läßt. Auch hier bestätigt sich der Satz, daß die Molekülketten (Auslöschungsrichtungen) beim Fließen geradlinig bleiben, und nur Änderung der Zahl, Art, Größe und Gruppierung der Kegel eintritt.

#### 8. Die tropfbar-flüssigen Kristalle.

Die eben besprochenen leichtflüssigen Sphärokristalle stellen gewissermaßen Übergänge zu den Kristalltropfen dar, wie ich solche zuerst bei L. Gattermanns<sup>1)</sup> Paraazoxyphenetol und -anisol aufgefunden habe<sup>2)</sup>, deren Gestaltungskraft verschwindend klein ist.

Die Basisebene der Doppelkegel entspricht der Zwillings-ebene der Kristalltropfen, die Kegelachse der Achse der Spindel-schliere in zweiter Hauptlage, d. h. der Symmetrieachse des Tropfens oder dem darin enthaltenen Faden,<sup>3)</sup> welcher auch infolge von Strömung oder Strukturstörung durch Beimischungen gekrümmt sein kann. Der für die schleimig-flüssigen Kristalle gültige Satz, daß die Molekülreihen (d. h. die optischen Achsen) zwischen zwei Unstetigkeitslinien oder -ebenen immer geradlinig sind, selbst beim Fließen der Masse, trifft aber bei den tropfbar-flüssigen Kristallen nicht zu.

Aus dem optischen Verhalten geht hervor, daß die Molekülreihen im einfachsten Falle verlaufen wie in Fig. 85, d. h. daß sie etwa die Form von Kraftlinien zwischen entgegengesetzten Polen haben, nämlich zwischen den Enden des geraden, senkrecht durch die Mitte der Zwillings-ebene hindurchgehende Fadens. Gleiches gilt für Tropfen, welche zwischen Objektträger und Deckglas zu dünnen Scheibchen gepreßt sind, derart, daß der Faden dem Glase parallel ist (II. Hauptlage), voraus-

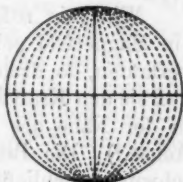


Fig. 85.

1) L. Gattermann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 23. p. 1738. 1890.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. 40. p. 401. 1890; 41. p. 525. 1890; „Flüssige Kristalle“, 1904; Physik. Zeitschr. 12. p. 540. 1911; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22.

3) Derselbe, Physik. Zeitschr. 12. p. 540. 1911; Ann. d. Phys. 35. p. 198. 1911; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22. Taf. 1, Figg. 49—53.

gesetzt, daß die Adhäsion am Glase etwa durch eine dünne Ölschicht aufgehoben ist. Sonst würde natürlich der Tropfen homogen-halbisotrop, so daß die optische Achse senkrecht zum Glase steht, was zuweilen plötzlich eintritt und eine Umwandlung vortäuscht.<sup>1)</sup>

Ist der Faden (die Achse) senkrecht zum Glase (I. Hauptlage), so verbreitert sich dessen unteres Ende gewissermaßen auf den Rand der Unterfläche und die Zwillingssebene nimmt Trichterform an, wie Fig. 86 andeutet, wenigstens kann man dies daraus schließen, daß das Aussehen solcher gepreßter Kristalltropfen ganz ähnlich dem runden Scheibchen halbisotroper schleimig-flüssiger Kristalle mit glatter gestörter Randzone, aber entgegengesetzter konischer Störung in der Mitte ist (Fig. 53). In der Nähe des Randes zeigt sich wie in letzterem Falle eine ringförmige Brennnlinie, in der Mitte ein heller Brennpunkt oder bei anderer Tubusstellung ein dunkler

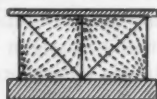


Fig. 86.

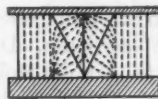


Fig. 87.

Fleck (Kernpunkt), da das Licht von der betreffenden Stelle weggebrochen wird.

Wird ein solcher gepreßter Tropfen in I. Hauptlage in ein Magnetfeld gebracht, dessen Kraftlinien parallel der Achse verlaufen, so drehen sich in demselben die Molekülachsen so, daß sie den Kraftlinien parallel werden, und zwar am leichtesten in der Nähe des Randes, am schwierigsten in der Nähe der Achse.<sup>2)</sup> Die Brennnlinie rückt gegen die Mitte zu und verschwindet schließlich mit dem Brennpunkt im Moment, in

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 16. p. 161. 1905; „Die scheinbar lebenden Kristalle“, 1907, p. 36, Fig. 51.

2) Derselbe, Ann. d. Phys. 2. p. 676. 1900; „Flüssige Kristalle“, 1904, p. 74; „Die scheinbar lebenden Kristalle“, 1907, p. 32, Figg. 43 u. 44; E. Bose, Physik. Zeitschr. 10. p. 241. 1909; 12. p. 60. 1911; G. Vieth, l. c. 12. p. 546. 1911; Ch. Manguin, Compt. rend. 152. p. 1680. 1911; H. v. Wartenberg, Physik. Zeitschr. 12. p. 837. 1230. 1911; O. Lehmann, „Die neue Welt der flüssigen Kristalle“, 1911, p. 346; Physik. Zeitschr. 13. p. 550. 1912; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912, Nr. 13. Taf. 5 u. 6.

dem sie sich mit diesem vereinigt, so daß also mit steigender Intensität des Magnetfeldes eine Änderung des Verlaufes der Molekülreihen eintreten muß, wie Fig. 87 zeigt.

Bei ausgedehnten Schichten reihen sich die zusammengedrängten konischen Störungen zu Ketten aneinander<sup>1)</sup>, wie Fig. 88 für zwei aufeinander folgende Kernpunkte (zwischen welchen von selbst ein „Konvergenzpunkt“ hervortritt) angedeutet, und verschwinden schließlich, indem ein solches Paar von Punkten (unter Verschwinden des Konvergenzpunktes, d. h. unter Beseitigung der Einstülpung der Zwillingsflächen) in einen einzigen Kernpunkt übergeht.

Ob die Lagerung der Moleküle zu beiden Seiten der Zwillingsfläche dieselbe ist wie bei den schleimig-flüssigen

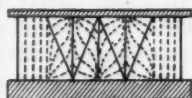


Fig. 88.

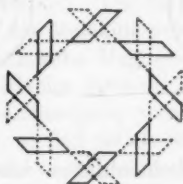


Fig. 89.

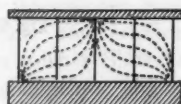


Fig. 90.

Kristallen, d. h. ob Hemimorphie die Ursache der Zwillingsbildung ist, hat sich bis jetzt nicht entscheiden lassen. Mit den optischen Erscheinungen wäre auch die in Fig. 89 dargestellte Molekularanordnung verträglich, wobei die voll ausgezogenen Parallelogramme die Moleküle auf der einen, die punktierten die auf der anderen Seite bedeuten und die Auslöschungsrichtungen, von welchen eine parallel der kurzen Kante anzunehmen ist, sich decken.

Wird bei gepreßten Tropfen in I. Hauptlage erhebliche Temperaturdifferenz zwischen Unter- und Oberseite hergestellt, so scheint die Zwillingsfläche Zylinderform anzunehmen, wie Fig. 90 andeutet. Bei zwei zusammengeflossenen Tropfen sieht man dann die zylindrische Zwillingsfläche infolge der Lichtbrechung sehr stark hervortreten („Grenzlinie“). Der

1) O. Lehmann, „Flüssige Kristalle“, 1904. Taf. 36, Figg. 1 u. 4; Taf. 37, Figg. 1 u. 5; Ann. d. Phys. **89**, p. 105. 1912 u. **48**, p. 186. 1915.

„Konvergenzpunkt“ erscheint als Projektion der Linie, in welcher sich die beiden zylindrischen Unstetigkeitsflächen berühren.<sup>1)</sup>

Sehr starke Störungen werden durch Beimischungen, z. B. Kolophonium oder Cholesterylacetat hervorgebracht.<sup>2)</sup> Der bei einfachen Kristalltopfen gerade Faden biegt sich bei Mischkristalltropfen in einer von Art und Menge der Beimischung abhängigen Weise durch oder wickelt sich gar zur Spirale und mit ihm die an seinen Polen endigenden Molekülreihen, wie die Figg. 91 u. 92 andeuten.

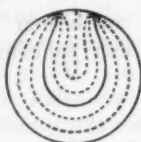


Fig. 91.

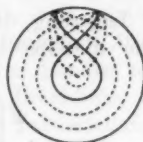


Fig. 92.

Die optischen Erscheinungen werden dadurch außerordentlich verwickelt und es ist bisher nicht gelungen, aus denselben ein ganz klares Bild der Störung der Molekularanordnung zu erhalten. Unlösbar erscheint aber die Aufgabe nicht, es fehlte mir bisher nur die Zeit zur Ausführung der eingehenden Untersuchungen.

Während beim Fließen zähflüssiger Kristalle die Biegung der Molekülreihen durch die Strömung verändert wird, ist dies bei tropfbar-flüssigen Kristallen nicht der Fall; sie ändern sich hier nur dadurch, daß die Fäden, welche ihre Form bedingen, bei der Strömung zum Teil andere Gestalt erhalten.<sup>3)</sup>

Vollkommen genaue Ermittlung der Struktur der tropfbar-flüssigen Kristalle steht allerdings noch aus, so daß ich mich hier auf Andeutungen beschränken muß.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. 2. p. 682. 1900 u. 1915 im Druck; 39. p. 105. 1912 und „Flüssige Kristalle“, 1904, Taf. 17, 18, 19.

2) Derselbe, „Flüssige Kristalle“ 1904, Taf. 24–35; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1911, Nr. 22. Taf. 7.

3) Derselbe, Ann. d. Phys. 39. p. 80. 1912; Sitzungsber. d. Heidelb. Akad. 1912, Nr. 13. Taf. 4.

### Zusammenfassung.

Die schleimig-kristallinen Flüssigkeiten bestehen sowohl im Ruhezustande wie während der Strömung aus Ketten von Molekülen, die so aneinandergereiht sind, daß sie sich wie optisch einachsige *gerade* Fäden verhalten, die Punkte zweier Unstetigkeitslinien der Struktur (die auch Ränder von Zwillingsflächen sein können), z. B. von Basisrand und Achse eines Kreiskegels (oder eines ganzen oder halben Doppelkegels) oder zweier verschlungener Ellipsen oder zweier sich nicht schneidender, zueinander senkrechter Gerade verbinden. Die Wirkung der molekularen Richtkraft, falls Fließen Veränderung der Länge oder Lage der Fäden bedingt, ist momentan. Das optische Verhalten ergibt sich ungezwungen aus der Existenz dieser Molekülstrahlen. Die mechanische Deutung erfordert die Annahme, die Moleküle seien schalenartige (hemimorphe) Blättchen (astatische Magnetsysteme), die leicht aneinander längs ihrer Fläche gleiten, aber infolge der molekularen Richtkraft *einschnappen*, wenn hohle und erhabene Seite zusammentreffen, so daß *gerade* Säulen solcher Blättchen entstehen können (Molekülstrahlen). In homogenen halbisotropen Schichten sind diese sämtlich parallel und gleichsinnig gerichtet.

Karlsruhe, Ende August 1915.

(Eingegangen 10. Oktober 1915.)

## 2. Oberflächenspannung und Krümmung der Kapillarschicht.

### *Interpretation des labilen Teils der theoretischen Isotherme; von G. Bakker.*

Die inhomogene Übergangsschicht oder Kapillarschicht zwischen der flüssigen und dampfförmigen Phase ist erfahrungsgemäß von äußerst geringer Dicke. Im allgemeinen, wenn zwei aneinander grenzende Phasen sich im Gleichgewicht, auch in thermischer und chemischer Hinsicht, befinden und sie auch schon in sehr geringer Entfernung von der Trennungsfläche homogen erscheinen, wird doch eine jede in der unmittelbaren Nachbarschaft der Grenze durch den Einfluß der anderen verändert sein. Gibbs<sup>1)</sup> hat nun bekanntlich einen Ansatz entwickelt, um diesen Einflüssen Rechnung zu tragen, ohne irgendeine Hypothese bezüglich molekularer Anziehungskräfte zu machen. Er wählt in der inhomogenen Übergangsschicht irgendeinen Punkt und legt eine Fläche durch ihn und alle anderen Punkte in der Schicht, welche hinsichtlich der unmittelbar angrenzenden Materie entsprechend liegen; diese Fläche nennt er Teilungsfläche. Die Differenz zwischen der Gesamtenergie, wenn die Kapillarschicht sich gebildet hat, und der Summe der Energien der homogenen Phasen, *fortgesetzt bis zur Teilungsfläche*, wollen wir pro Flächeneinheit der Teilungsfläche durch  $\epsilon_s$  darstellen. Analoge Bedeutung hat die Entropie  $\eta_s$  und die Masse  $m_s$ . Man hat nun, wie hier, wo es sich um einen einheitlichen Körper handelt:

$$d\epsilon_s = T d\eta_s + \mu dm_s,$$

wo  $\mu$  das Potential genannt wird. Gibbs findet nun hieraus für die Kapillarenergie (pro Flächeneinheit der Teilungsfläche):

$$(I) \quad H = \epsilon_s - T\eta_s - \mu m_s.$$

1) Equilibrium of heterogeneous substances, p. 380; deutsch in Thermodyn. Studien, übersetzt von W. Ostwald, Leipzig 1892.

Die Kapillarenergie oder gewonnene freie Energie ( $H$ ) auf diese Weise definiert, ist also *abhängig von der Wahl der Teilungsfläche*. Bei meinen Untersuchungen habe ich darum immer die Teilungsfläche so gewählt, daß Gesamtvolumen und Masse bei der Bildung der Kapillarschicht sich nicht änderten; d. h. ich setzte  $m_s = 0$  und deshalb:

$$(II) \quad H = \epsilon_s - T \eta_s.$$

In einem Gefäß befinde sich Flüssigkeit nur in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. Vergrößern wir auf umkehrbare Weise durch die Bewegung eines Kolbens die Berührungsfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf, so können wir, *falls die Berührungsfläche eben ist*, die Spannung der Kapillarschicht unmittelbar auf den Kolben wirken lassen und auf die gewöhnliche Weise leicht beweisen:

$$(III) \quad \epsilon_s = H - T \frac{dH}{dt}$$

und deshalb auch:

$$(IV) \quad \eta_s = - \frac{dH}{dt}.$$

Bei einer kugelförmigen Flüssigkeitsmasse (von der Wirkung der Schwere abstrahieren wir) ist die Oberfläche *frei von den Wänden* des Gefäßes, und kann man die gewöhnliche Betrachtungsweise nicht anwenden. Nun sind die Gleichungen (III) und (IV) wohl durch Gibbs abgeleitet, aber nur für den Fall, daß der Krümmungsradius *groß* ist hinsichtlich der Dicke der Kapillarschicht. Wir wollen sie beweisen für *jede* Krümmung. Hierzu denken wir uns in einem Gefäß eine Flüssigkeitskugel nur in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf. Als Teilungsfläche wählen wir eine mit der Flüssigkeitsmasse konzentrische Kugel. Der Radius dieser Kugel, welche durch  $R$  angegeben wird, wählen wir so, daß, wenn die kugelschalförmige Kapillarschicht weggewonnen würde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu der Teilungskugel fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte. *Die Größe  $R$  nennen wir den Radius der Kapillarschicht.*

Das Volumen des Gefäßes sei  $V$ , die Dichte der Flüssigkeit bzw. des Dampfes  $\rho_1$  und  $\rho_2$ , während  $\psi$  die *ganze* freie Energie darstellt. Weiter soll  $\psi_1$  und  $\psi_2$  bzw. die freie Energie der Flüssigkeit und des Dampfes pro *Masseneinheit* darstellen.



Nun ist die Kapillarenergie die *Differenz* zwischen der freien Energie der Kapillarschicht (pro Einheit der Oberfläche der Teilungsfläche) und der Summe der freien Energie der homogenen Phasen, welche die Kapillarschicht gebildet haben. Wir stellen, wie immer, diese Größe durch  $H$  dar.

Für eine homogene Phase ist:

$$\psi = -p v + \mu_1 m.$$

Ist nun die Gesamtmasse in unserem Gefäß  $M$ , so können wir also, kraft der Definition von  $H$ , schreiben:

$$(1) \quad \psi = -p_1 \frac{4}{3} \pi R^3 - p_2 (V - \frac{4}{3} \pi R^3) + \mu_1 M + 4 \pi R^2 H.^1)$$

Weiter ist für eine homogene Phase:

$$m d\mu_1 = v dp - \eta dt.$$

Sind also  $\eta_1$  und  $\eta_2$  die Entropien der homogenen Phasen in unserem Gefäß, wenn diese Phasen bis zur Teilungsfläche fortgesetzt würden, so gibt die letzte Gleichung:

$$(2) \quad M d\mu_1 = \frac{4}{3} \pi R^3 dp_1 + (V - \frac{4}{3} \pi R^3) dp_2 - (\eta_1 + \eta_2) dt.$$

Wählen wir nun die Temperatur  $t$  und den Radius  $R$  als unabhängige veränderliche (Parameter), und verändern wir auf umkehrbarer Weise durch die Bewegung eines Kolbens das Volumen des Gefäßes, so gibt die Differentiation von (1) mit Hilfe von (2):

$$(3) \quad \begin{cases} d\psi = -d\{p_1 \frac{4}{3} \pi R^3 + p_2 (V - \frac{4}{3} \pi R^3)\} + \frac{4}{3} \pi R^3 dp_1 \\ \quad + (V - \frac{4}{3} \pi R^3) dp_2 - (\eta_1 + \eta_2) dt + 4 \pi d(R^2 H). \end{cases}$$

Weiter ist auch:

$$(4) \quad d\psi = -\eta dt + d\varepsilon - T d\eta = -\eta dt - p_2 dV.$$

Durch Gleichsetzung von (3) und (4), und wenn wir beachten, daß:

$$\eta - (\eta_1 + \eta_2) = \eta_s \cdot 4 \pi R^2,$$

finden wir:

$$(5) \quad \left(\eta_s + \frac{\partial H}{\partial t}\right) dt = \left(p_1 - p_2 - \frac{\partial H}{\partial R} - \frac{2H}{R}\right) dR.$$

Da  $t$  und  $R$  unabhängig voneinander sind, hat man deshalb auch abgesondert:

1)  $p_1$  und  $p_2$  stellen also die Drucke in der flüssigen bzw. dampförmigen Phase dar.

$$(6) \quad \eta_s = - \frac{\partial H}{\partial t}$$

und:

$$(7) \quad p_1 - p_2 = \frac{\partial H}{\partial R} + \frac{2H}{R}.$$

Unten soll gezeigt werden, daß  $H$  völlig unabhängig von  $R$  ist und deshalb:

$$p_1 - p_2 = \frac{2H}{R}.$$

Kelvin und Gibbs haben diese Formel bekanntlich nur bewiesen für den Fall, daß  $R$  groß ist gegenüber der Dicke der Kapillarschicht, und für den Radius  $R$  der Kapillarschicht haben diese Forscher keine scharfe Definition gegeben.

Aus (6) läßt sich nun leicht die Gleichung:

$$(8) \quad \eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} = -S \frac{\partial H}{\partial t} + \left( v - \frac{v_1 + v_2}{2} \right) \frac{r}{uT}$$

ableiten.<sup>1)</sup> Weiter finden wir aus (8) für jede Krümmung:<sup>2)</sup>

$$(9) \quad \left\{ T d\eta = ds + \int dv - H ds - S \left( \frac{\partial H}{\partial R} \right) dR + \frac{p_1 - p_2}{2} d \left\{ \frac{2v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} \right\} \right\}.$$

Nennen wir für einen Punkt in der Kapillarschicht  $p_N$  den Druck in einer Richtung senkrecht zu der Oberfläche der Schicht (also radial) und  $p_T$  den Druck in einer Richtung parallel der Oberfläche, so fordert das Gleichgewicht einer Differentialschicht  $4\pi R'^2 dh$ :

$$\frac{dp_N}{dh} = - \frac{2(p_N - p_T)}{R'},$$

wo  $dh$  das Differential einer Strecke senkrecht zu der Oberfläche der Kapillarschicht darstellt, während  $R'$  den Radius einer Kugelfläche bedeutet, durch den betrachteten Punkt gelegt und konzentrisch mit der Oberfläche der Kapillarschicht. Wir schreiben die letzte Gleichung:

$$(10) \quad (R_1 + h) dp_N = -2(p_N - p_T) dh.$$

1) Vgl. Ann. d. Phys. 17. p. 491 1905.

2) Vgl. Ann. d. Phys. 32. p. 252. 1910.

3) In dieser Differentialgleichung bedeutet

$$\int = \frac{p_1 + p_2}{2}.$$

Nach Multiplikation durch  $h$  und Integration findet man:

$$(11) \quad R_1 \zeta p_2 - R_1 \zeta \bar{p}_N + p_2 \zeta^2 = \zeta^2 p'_T,$$

wo:

$$p_N = \frac{1}{\zeta} \int_1^2 p_N dh, \quad p'_T = \frac{1}{\zeta^2} \int_1^2 p_T dh^2.$$

Seien  $R_1$  und  $R_2$  die Radien bzw. der inneren und äußeren Kugelfläche der kugelschalförmigen Kapillarschicht, so wählen wir  $R_1$  und  $R_2$  derart, daß:

$$R - R_1 = R_2 - R \quad \text{oder} \quad R = \frac{R_1 + R_2}{2}.$$

Integration von (10) gibt nun:

$$(12) \quad p_1 - p_2 = \frac{(\bar{p} + p_N - 2 p_T) \zeta}{R}.$$

Nach Multiplikation durch  $h^2$  von (10) und Integration:

$$(13) \quad (R - \frac{1}{2} \zeta) p_2 - (R - \frac{1}{2} \zeta) p'_N + \zeta p_2 = \frac{p''_N + 2 p''_T}{3} \zeta,$$

wo:

$$p''_N = \frac{1}{\zeta^3} \int_1^2 p_N dh^3 \quad \text{und} \quad p''_T = \frac{1}{\zeta^3} \int_1^2 p_T dh^3.$$

Auf ähnliche Weise wie für die zylindrische Kapillarschicht<sup>1)</sup> findet man für die Kapillarenergie:

$$H = (\bar{p}_N - \bar{p}_T) \zeta - \frac{\zeta^2}{R} \{ (\bar{p}_N - \bar{p}_T) - (p'_N - p'_T) \} + \frac{\zeta^3}{R^3} \left\{ \frac{p_N - p_T}{4} + \frac{p''_N - p''_T}{3} - \frac{p'_N - p'_T}{2} \right\}.$$

Wir schreiben:

$$(14) \quad H = (\bar{p}_N - \bar{p}_T) \zeta m + (p'_N - p'_T) n + \frac{\zeta^3}{R^3} \frac{p''_N - p''_T}{3},$$

wo:

$$m = 1 - \frac{\zeta}{R} + \frac{\zeta^2}{4 R^2} \quad \text{und} \quad n = \frac{\zeta^2}{R} - \frac{\zeta^3}{2 R^2}.$$

$H$  und  $R$  haben eine Bedeutung, welche oben auseinander gesetzt ist. Wir denken uns eine Flüssigkeitskugel nur in Be-

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 32. p. 255. 1910.

rührung mit ihrem gesättigten Dampf. Weiter konstruieren wir eine mit der Flüssigkeitsmasse konzentrische Kugel durch die Kapillarschicht; den Radius dieser Kugel wählen wir so, daß, wenn die kugelschalförmige Kapillarschicht weggenommen würde, und die homogene Phase der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu der Teilungskugel fortgesetzt würde, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte. Der Radius der auf diese Weise konstruierten Kugel ist die Größe  $R$  in den obigen Formeln, und die Kapillarenergie  $H$  bezieht sich auf eine Einheitsfläche dieser Kugel. Die Größen  $H$  und  $R$  sind also bis zu den größten Krümmungen scharf definiert. Denken wir uns so viel Flüssigkeitskugeln gleicher Krümmung ( $R$ ), daß die zugehörigen Kapillarschichten eine Gesamtmasse Eins haben, und stellen wir die Gesamtoberfläche der Kugeln  $R$  durch  $S$  dar, so wird die Kapillarenergie für eine Masseneinheit durch  $HS$  dargestellt. Da diese Energie nicht anders ist, als die Abweichung von dem Gesetz von Pascal, so können wir schreiben:

$$HS = (p_N - \bar{p}_T) v, ^1)$$

wo:

$$\bar{p}_N = \frac{1}{v} \int_1^2 p_N dt \quad \text{und} \quad \bar{p}_T = \frac{1}{v} \int_1^2 p_T dt.$$

$v$  ist das Volumen der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Masse, und  $dt$  bedeutet eine kugelschalförmige Volumendifferentiale.

Auf ähnliche Weise, wie (14) abgeleitet ist, findet man:

$$(15) \quad \bar{p}_N v = \bar{p}_N \zeta m S + p'_N n S + \frac{\zeta^2 S}{R^2} \frac{p''_N}{3}.$$

Durch Elimination von  $p'_N$  und  $p'_T$  zwischen (13), (14) und (15), findet man:

$$(16) \quad \frac{p_1 S \zeta^2}{R} \left(1 + \frac{\zeta}{2R}\right) + 2HS + 2p'_T S n = 3p_N v - (\bar{p}_N + 2\bar{p}_T) \zeta S m.$$

Weiter eliminieren wir  $p'_T$  zwischen (16) und (11) und finden:

$$(17) \quad \frac{p_1 S \zeta^2}{R} + 2HS + 2\zeta S p_2 - (\bar{p}_N - 2\bar{p}_T) \zeta S m = 3\bar{p}_N v.$$

Durch Elimination von  $(\bar{p}_N - 2\bar{p}_T)$  zwischen (17) und (12) erhalten wir, wenn wir  $m$  durch seinen Wert:

$$1 - \frac{\zeta}{R} + \frac{\zeta^2}{4R^2}$$

1) Vgl. oben!

ersetzen:

$$(18) \quad 3\bar{p}_N v - 3\bar{p}\zeta S - \bar{p} \frac{\zeta^2 S}{4R^3} + \frac{3\zeta^2 S}{4R} (p_1 - p_2) = 2HS - (p_1 - p_2)SR.$$

Aus geometrischem Grunde haben wir:

$$\frac{1}{3}\pi(R_2^3 - R_1^3):v = 4\pi R^2:S$$

und da:

$$R_1 = R - \frac{1}{2}\zeta \quad \text{und} \quad R_2 = R + \frac{1}{2}\zeta$$

finden wir:

$$(19) \quad v = \zeta S \left(1 + \frac{\zeta^2}{12R^3}\right).$$

Weiter ist<sup>1)</sup>:

$$(20) \quad \frac{\bar{p}_N - \bar{p}}{p_1 - p_2} = \frac{\bar{q} - \frac{q_1 + q_2}{2}}{q_1 - q_2},$$

wo

$$\bar{q} = \frac{1}{v}$$

die mittlere Dichte der Kapillarschicht darstellt.

Offenbar ist weiter:

$$(R^3 - R_1^3)q_1 + (R_2^3 - R^3)q_2 = (R_2^3 - R_1^3)\bar{q}.$$

Da nun:

$$R_1 = R - \frac{1}{2}\zeta \quad \text{und} \quad R_2 = R + \frac{1}{2}\zeta,$$

finden wir:

$$(21) \quad \frac{1}{S} \frac{\frac{q_1 + q_2}{2} - \bar{q}}{q_1 - q_2} = \frac{\zeta^2}{4vR}.$$

Substitution von dem Ausdruck (19) für  $v$  in (18) gibt:

$$(22) \quad \frac{3(\bar{p}_N - \bar{p})v}{p_1 - p_2} + \frac{3\zeta^2 S}{4R} = 2HS - (p_1 - p_2)SR.$$

Weiter geben (20) und (21):

$$(23) \quad \frac{(\bar{p} - p_N)v}{p_1 - p_2} = \frac{S\zeta^2}{4R}$$

und aus (22) und (23) erhält man endlich:

$$-\frac{3\zeta^2}{4R} + \frac{3\zeta^2}{4R} = 2H - (p_1 - p_2)R$$

$$(24) \quad \text{oder: } p_1 - p_2 = \frac{2H}{R}.$$

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 82. p. 257. 1910. Die Betrachtungen von p. 257 bis Gleichung (46) l. c. sind allgemeine und nicht beschränkt auf die zylindrische Kapillarschicht. Wir können sie hier also brauchen.

Die Unbestimmtheit der Werte von  $H$  und  $R$  für kleine Werte von  $R$  in der Gleichung von Kelvin ist deshalb verschwunden, denn wir haben  $H$  und  $R$  scharf definiert bis zu den größten Krümmungen.

Die Gleichungen (7) und (24) geben also:

$$(25) \quad \frac{dH}{dR} = 0.$$

Zufolge unserer Definition von  $R$  (vgl. oben!) wird deshalb die Kapillarenergie oder Oberflächenspannung unabhängig von der Krümmung und eine reine Temperaturfunktion. Diese Eigenschaft der Oberflächenspannung habe ich schon früher auch für die zylindrische Kapillarschicht bewiesen.<sup>1)</sup> Wenn wir die Grenzen der Kugeln  $R_1$  und  $R_2$  ein wenig nach dem Innern der homogenen Phasen versetzen, so hat diese Versetzung bekanntlich keinen Einfluß auf den Wert der Oberflächenspannung  $H$ . Unser Satz ist also völlig allgemein und unabhängig von der Bedingung:

$$\frac{R_1 + R_2}{2} = R.$$

Schon früher wurde gezeigt, daß  $H$  bis zu der größten Krümmung wenigstens von derselben Größenordnung bleibt.<sup>2)</sup> (Selbstverständlich bei einer bestimmten Temperatur.)

Gleichung (9) wird nun:

$$(26) \quad T d\eta = d\epsilon + \bar{p} dv - H dS + \frac{p_1 - p_2}{2} d \left\{ \frac{2v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} \right\}.$$

Setzen wir:

$$\frac{2v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} = w,$$

so können wir schreiben:

$$T d\eta = d\epsilon + (\bar{p} - \bar{p}_T) dv + \bar{p}_T dv - H \left( dS - \frac{dw}{R} \right).$$

Nun ist:

$$\bar{p} - \bar{p}_T = \bar{p} - \bar{p}_N + \bar{p}_N - \bar{p}_T$$

und weiter (vgl. oben!):

$$\bar{p}_N - \bar{p} = \frac{Hw}{vR} \quad \text{und} \quad (\bar{p}_N - \bar{p}_T)v = HS$$

also:

$$\bar{p} - \bar{p}_T = \frac{HS}{v} - \frac{Hw}{vR}.$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. 80. p. 137. 1912.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 26. p. 51. 1908.

Unsere Differentialgleichung wird deshalb:

$$(27) \quad d\varepsilon - T d\eta + \bar{p}_T dv = H \left\{ dS - \frac{S dv}{v} - \frac{1}{R} \left( dw - \frac{w dv}{v} \right) \right\}.$$

Das rechte Glied dieser Gleichung wird Null, wenn:

$$dS - \frac{S dv}{v} = \frac{1}{R} \left( dw - \frac{w dv}{v} \right)$$

oder:

$$(28) \quad d \frac{S}{v} = \frac{1}{R} d \frac{w}{v}.$$

Ist  $\theta$  eine Funktion von  $R$  und eine Strecke, so hat man nach (28) also:

$$(29) \quad S = \frac{1}{R} \left( \frac{2v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1} \right) + \frac{v}{\theta}.$$

Wählen wir  $R$  und die Temperatur als Parameter, so gibt (28) abgesondert:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{1}{R} \frac{\partial w}{\partial t} \quad \text{und} \quad \frac{\partial S}{\partial R} = \frac{1}{R} \frac{\partial w}{\partial R};$$

also:

$$\frac{\partial S}{\partial t} \cdot \frac{\partial w}{\partial R} = \frac{\partial w}{\partial t} \cdot \frac{\partial S}{\partial R}$$

und das ist die Bedingung dafür, daß  $S/v$  eine Funktion von  $w/v$  ist; deshalb:

$$\frac{S}{v} = F \left( \frac{w}{v} \right).$$

Durch Substitution in (29):

$$F \left( \frac{w}{v} \right) = \frac{1}{R} \frac{w}{v} + \frac{1}{\theta}.$$

Da nun  $\theta$  eine Funktion von  $R$  darstellt, so sehen wir also, daß auch  $w/v$  eine Funktion von  $R$  ist oder:

$$\frac{\frac{q_1 + q_2}{2} - \bar{q}}{q_1 - q_2} = \text{Funktion von } R.$$

Bei der kritischen Temperatur ist aber:

$$\lim \cdot \frac{\frac{q_1 + q_2}{2} - \bar{q}}{q_1 - q_2} = 0. \quad (\text{Das wollen wir unten beweisen.})$$



Für jede Temperatur erhält man deshalb:

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}.$$

Wenn wir also die Grenzflächen so legen, daß die Teilfläche mit Radius  $R$  die kugelschalförmige Kapillarschicht in zwei gleiche Teile zerteilt, und

$$\frac{v}{S} = \text{Konstante},$$

so erhält die Energiegleichung der kugelschalförmigen Kapillarschicht nach (27) die einfache Form:

$$(30) \quad T d\eta = d\varepsilon + \bar{p}_T dv.$$

Da der Ausdruck  $v/s$  als die Dicke der Kapillarschicht betrachtet werden kann, können wir auch sagen:

Die Dicke soll konstant gewählt werden und die Dichte gleich die halbe Summe der Densitäten der homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes.

Wir sehen also, daß wir, *ohne den Wert der Oberflächenspannung zu ändern*<sup>1)</sup>, der Energiegleichung der Kapillarschicht dieselbe Form geben können, wie der der *homogenen* Phase. Der Ausdruck  $\bar{p}_T dv$  gibt die *Differential* der auswendigen Arbeit und pro Einheit der Masse wird diese Arbeit

$$\bar{p}_T v.$$

Als Ausdruck für das thermodynamische Potential finden wir also:

$$(31) \quad \varepsilon - T\eta + \bar{p}_T v = \mu.$$

Die Gleichungen (30) und (31) geben nun dieselben thermodynamischen Relationen für die Kapillarschicht; wie schon lange für die homogene Phase gefunden sind. So hat man z. B.:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \bar{p}_T}\right)_t = v \quad \text{usw.}$$

Wir sehen also, daß  $\bar{p}_T$ , der mittlere Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht, ganz dieselbe Rolle spielt wie der Druck in der *homogenen* Phase.

Es soll nun weiter gezeigt werden, daß das thermodynamische Potential  $\mu$  der Kapillarschicht denselben Wert

1) Damit ist gemeint, daß die Lagen der Grenzflächen keine Änderung bringen in dem Wert der *theoretisch berechneten* Kapillarenergie.

hat, als der der homogenen Phasen, die die Kapillarschicht begrenzen und also im Gleichgewicht halten.

Wir haben nämlich für die Kapillarschicht, wenn  $\mu_1$  den Wert des thermodynamischen Potentials der homogenen Phasen darstellt<sup>1)</sup>:

$$(32) \quad \epsilon - T\eta = \mu_1 - \frac{p_1 - p_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} - p v + H S,$$

wo:

$$p = \frac{1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \int_1^2 p' dv = \frac{p_2 \epsilon_2 - p_1 \epsilon_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \quad (p' = \text{Druck der theor. Isotherme})$$

und:

$$(33) \quad \bar{p}_N v - p v = \frac{p_1 - p_2}{\epsilon_1 - \epsilon_2} \cdot v$$

Die Relationen (32) und (33) geben nun mit Hilfe von:

$$H S = (p_N - p_T) v,$$

die Relation:

$$(34) \quad \epsilon - T\eta + p_T v = \mu_1$$

oder:

$$\mu = \mu_1.$$

Merkwürdigerweise hat also das thermodynamische Potential sowohl in der homogenen Phase, wie in der Kapillarschicht dazwischen denselben Wert. Wenn  $\mu_1$  den Wert des thermodynamischen Potentials der beiden homogenen Phasen, welche die Kapillarschicht begrenzen, darstellt, so hat man also für das spez. Volumen der Kapillarschicht nach obigen:

$$(35) \quad \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial \bar{p}_T} \right) = v.$$

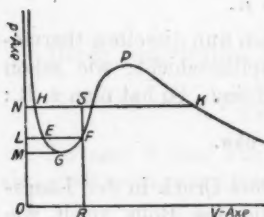


Fig. 1.

In dieser Zeitschrift<sup>3)</sup> wurde für eine *ebene* Kapillarschicht der folgende Satz abgeleitet: Der Mittelwert des Druckes  $p_T$  in der Kapillarschicht, ihrer Oberfläche parallel<sup>4)</sup>, ist dem Druck  $RF$  im Punkt  $F$  der theoretischen Isotherme, wo  $\mu = \mu_1$ , gleich.

In Fig. 1 ist: Oberfläche  $NHGMN$  = Oberfläche  $LFGML$ .

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. **32**, p. 250. 1910.

2) G. Bakker, l. c. p. 257. Gleichung (45).

3) G. Bakker, Ann. d. Phys. **20**, p. 52. 1906.

4) Das ist also die Größe, welche für die gekrümmte Kapillarschicht durch  $\bar{p}_T$  dargestellt wird. Zur Zeit schrieb ich  $p_2$  statt  $p_T$ .

Man kann auch den Satz in folgende Form fassen:

*Für drei homogene Phasen, von welchen zwei stabil sind und eine labil ist, hat das thermodynamische Potential denselben Wert ( $\mu_1$ ). Für die stabilen Phasen ist der Druck dem Dampfdruck  $p_N$  gleich, während der Druck der labilen Phase durch  $R F$  dargestellt wird und der Mittelwert der Drucke parallel der Oberfläche der Kapillarschicht gleich ist.*

Die Ableitung dieses Satzes ist nun derart, daß dieselbe Deduktion auch statthaft ist für eine *gekrümmte* Kapillarschicht, ausgenommen für den Fall, daß der Radius der Kapillarschicht von derselben Größenordnung ist wie ihre Dicke  $\zeta$ .

In Fig. 2 (vgl. unten!) ist z. B.  $A_5$  und  $C_5$  ein Punktepaar der Isotherme, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat. Ist nun  $B_5$  ein Punkt des *labilen* Teiles der Isotherme, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat, als in  $A_5$  und  $C_5$ , so stellt also die Ordinate von  $B_5$  den mittleren Druck  $\bar{p}_T$  in derjenigen Kapillarschicht vor, die durch die zwei homogenen Phasen  $A_5$  und  $C_5$  im Gleichgewicht gehalten werden kann (Flüssigkeitströpfchen). Dieselbe Betrachtung gilt z. B. für die drei Punkte  $A_3$ ,  $C_3$  und  $B_3$  (Dampfblase).

Die gestrichelten Kurven  $A_7 B_7 C_7$ ,  $A_5 B_5 C_5$ ,  $A_3 B_3 C_3$  usw. geben die Relation zwischen dem Mittelwert  $\bar{p} = p_N + p_T/2$  der Maximal- und Minimaldrucke für irgendeinen Punkt der zugehörigen Kapillarschichten und dem reziproken Wert der Dichte.

In dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß die Minima dieser Kurven gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme bilden. Ich faßte den Satz in folgende Form:

*Jedes Punktepaar der Isotherme, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat, Fig. 2 (wie  $A_3$  und  $C_3$ ,  $A_7$  und  $C_7$  usw.), entspricht oberhalb des geradlinigen Stückes  $H K$  der empirischen Isotherme einem Flüssigkeitströpfchen derart, daß der Zustand innerhalb dieses Tröpfchens und der des Dampfes, welcher es umhüllt, durch die Lage dieses Punktepaares eindeutig bestimmt ist. Ebenso entspricht jedes Punktepaar unterhalb des geradlinigen Stückes  $H K$  der empirischen Isotherme einer kugelförmigen Dampfblase. Der Zustand dieser*

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 23. p. 555. 1907.

Dampfblase und der Flüssigkeit, welche die Dampfblase umhüllt, ist wieder durch die Lage des Punktepaars (wie  $A_3$  und  $C_3$ ,  $A_2$  und  $C_2$  etc.) eindeutig bestimmt. Konstruiert man nun für jede kugelschal förmige Kapillarschicht, welche im ersten Falle das kugelförmige Flüssigkeitströpfchen, und im zweiten Falle die kugelförmige Dampfblase umhüllt, die Kurve, welche den Mittelwert  $p = (p_N + p_T/2)$  der Maximal- und Minimaldrucke für irgendeinen Punkt dieser kugelschal förmigen Kapillarschichten in ihrer Abhängigkeit von dem reziproken Wert der Dichte darstellt, so bilden die Minima dieser Kurven gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme.

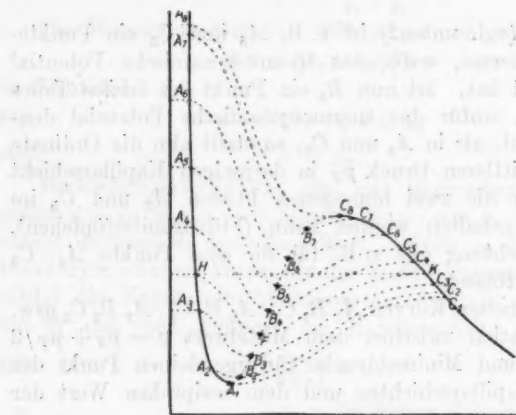


Fig. 2.

Hiermit war also eine *physische* Bedeutung für den *labilen* Teil der theoretischen Isotherme gegeben. Dieser Satz hat also jedesmal Beziehung auf einen bestimmten Punkt der betrachteten Kapillarschicht. Es wurde nun aber gefunden, daß die Kapillarschicht, ausgesondert in der Nähe der kritischen Temperatur, nur wenige Molekelschichten umfaßt<sup>1)</sup>; obiger Satz hat deshalb nur Bedeutung für das stetige Agens, das wir in der Theorie für die Kapillarschicht substituieren. Es ist darum, daß ich mich gefragt habe, ob wir die Größe  $p$  (Minimumwert) nicht durch eine Größe ersetzen können, die sich unmittelbar als Bestimmungsstück der Kapillarschicht

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. 90. p. 118. 1915.

selbst darbietet. In der Tat sehen wir nun nach Obigem, daß es solch eine Größe gibt, denn der Minimumwert von  $p$  war gerade die Größe  $\bar{p}_T$ , d. h. der mittlere Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht. Wir können also, ausgesondert in der unmittelbaren Nähe des durch das Punktpaar  $A_1$  und  $C_1$  (und  $A_3$  und  $C_3$ ) gegebenen Zustand, die Ordinaten des labilen Teiles  $A_1FC_3$  der theoretischen Isotherme auffassen als die Drucke  $\bar{p}_T$  in den zugehörigen Kapillarschichten. Betrachten wir nun weiter abgesondert die Kapillarschichten von maximaler Krümmung. Die zugehörigen *homogenen* Phasen (welche also die Kapillarschichten begrenzen) werden gegeben durch Punktpaare in der Nähe von  $A_1$  und  $C_1$  einerseits (Dampfblase) und in der Nähe von  $A_3$  und  $C_3$  (Flüssigkeitströpfchen) andererseits (Fig. 2). In dem gewöhnlichen Fall, wie z. B. für die Kapillarschicht, welche eine Dampfblase umhüllt, und zwischen den homogenen Phasen  $A_3$  und  $C_3$  (Fig. 2) eingelagert ist, und welche also diese zwei homogenen Phasen im Gleichgewicht hält, wird der Druck  $\bar{p}_T$  und der Druck  $p_1$  oder  $p_n$  in der Flüssigkeit ringsum durch die Ordinaten von  $B_3$  bzw. von  $A_3$  dargestellt. Diese Ordinaten fallen nun in dem Grenzfall  $A_1C_1$  zusammen. In der Nähe dieses Zustandes, d. h. für Kapillarschichten von ungefähr maximaler Krümmung, müssen die Werte von  $\bar{p}_T$  und  $p_n$ <sup>1)</sup>, also von derselben Größenordnung sein. Das folgt nun auch in der Tat aus dem Minimalwert des Radius einer Kapillarschicht, welcher, wie ich gezeigt habe, von der Größenordnung der Kapillarschichtdicke  $\zeta$  ist.<sup>2)</sup> Stellt man die Drucke in den zugehörigen homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes (die Phasen also, zwischen denen die Kapillarschicht liegt) durch  $p_n$  bzw.  $p_d$ <sup>3)</sup> dar, so ist der mittlere Druck  $\bar{p}_N$ , in der Richtung senkrecht zu der Oberfläche der Kapillarschicht, selbstverständlich wenig verschieden von:

$$\frac{p_d + p_n}{2};$$

die Abweichung von dem Gesetz von Pascal oder die Kapillarkonstante  $H$  ist also von der Größenordnung:

1)  $p_1 = p_n$ . Vgl. Ann. d. Phys. **32**, p. 258. 1910.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. **26**, p. 55. 1908.

3)  $p_n$  hat also dieselbe Bedeutung als  $p_1$  in dieser Arbeit. Ebenso

$p_d = p_2$ .

$$\left( \frac{p_A + p_N}{2} - \bar{p}_T \right) \zeta,$$

wo:

$$\bar{p}_T = \frac{1}{v} \int_1^2 p_T dt.$$

Andererseits ist:

$$p_A - p_N = \frac{2H}{R}; \quad \text{das gibt hier: } H = \frac{1}{2} \zeta (p_A - p_N);$$

die Ausdrücke:

$$\left( \frac{p_A + p_N}{2} - \bar{p}_T \right) \zeta \quad \text{und} \quad \frac{1}{2} \zeta (p_A - p_N)$$

sind also annähernd gleich, und dasselbe kann man deshalb sagen von  $\bar{p}_T$  und  $p_N$ . Eine ähnliche Betrachtung gilt für die Kapillarschicht, welche die homogenen Phasen ( $A_3$ ) und ( $C_3$ ) (Fig. 2) im Gleichgewicht hält und also zu dem maximal gekrümmten Flüssigkeitströpfchen gehört. In Wirklichkeit haben wir in der Nähe der Zustände ( $A_1, C_1$ ) und ( $A_3, C_3$ ) Übergangszustände: Dampf oder Nebel *fangen an*, sich zu bilden. Für alle anderen Zustände sind die Kapillarschichten vollständig entwickelt und gilt Gleichung (35). Betrachten wir nun einerseits z. B. die Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen ( $A_3$ ) und ( $C_3$ ) und andererseits die homogene Phase ( $B_3$ ). Seien  $p_3$ ,  $v_3$  und  $\mu_3$ , Druck, Volum bzw. thermodynamisches Potential dieser homogenen Phase, und seien weiter  $v$  und  $\mu$  Volum und thermodynamische Potentiale der Kapillarschicht, so haben wir nach obigen:

$$\mu = \mu_3,$$

$$\bar{p}_T = p_3$$

$$\left( \frac{d\mu}{d\bar{p}_T} \right)_t = v \quad \text{und} \quad \left( \frac{d\mu_3}{dp_3} \right)_t = v_3,$$

also auch:

$$v = v_3.$$

Wir sehen deshalb, daß für die Kapillarschicht, welche sich z. B. zwischen den homogenen Phasen ( $A_3$ ) und ( $C_3$ ) (Fig. 2) befindet und diese Phasen also im Gleichgewicht hält, gleich-

1)  $\bar{p}_N = \int_1^2 p_N dt$ , wo  $dt$  eine kugelschalenförmige Differentialschicht darstellt.

zeitig Druck, thermodynamisches Potential, Dichte und alle übrigen thermodynamischen Größen, wie Energie, Entropie usw., denselben Wert haben wie für die *labile* Phase ( $B_3$ ). Man könnte das zum Ausdruck bringen, indem man sagte:

*Die Kapillarschicht zwischen den zwei homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes kann betrachtet werden als der Stellvertreter der labilen Phase, deren thermodynamisches Potential denselben Wert hat wie die Kapillarschicht.*

Wie schon bemerkt, entspricht jedes Punktpaar der Isotherme, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat (Fig. 2) (wie  $A_3$  und  $C_3$ ,  $A_7$  und  $C_7$  usw.), oberhalb des geradlinigen Stückes  $HK$  der empirischen Isotherme einem Flüssigkeitströpfchen derart, daß der Zustand innerhalb dieses Tröpfchens und der des Dampfes, welcher es umhüllt, durch die Lage dieses Punktpaares eindeutig bestimmt ist. Die Ordinaten dieses Punktpaares geben nämlich den Druck und den reziproken Wert der Dichte in der Flüssigkeit und in dem Dampf. Ebenso entspricht jedes Punktpaar unterhalb des geradlinigen Stückes  $HK$  der empirischen Isotherme einer kugelförmigen Dampfblase. Der Zustand dieser Dampfblase und der Flüssigkeit, welche die Dampfblase umhüllt, ist wieder durch die Lage des Punktpaares (wie  $A_3$  und  $C_3$ ,  $A_2$  und  $C_2$  usw.) eindeutig bestimmt. Wir haben nun also den folgenden Satz:

*Konstruiert man in dem Diagramm der Isotherme<sup>1)</sup> (Fig. 2) für jede kugelschalenförmige Kapillarschicht, welche im ersten Falle ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen und im zweiten Falle eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, den Punkt, der durch seine Ordinaten den Druck  $\bar{p}_T$  und das spezifische Volumen dieser Kapillarschichten darstellt, so bilden diese Punkte gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme.*

Hiermit ist also eine *physische* Bedeutung für den *labilen* Teil der theoretischen Isotherme gegeben, viel einfacher wie die meiner Arbeit von 1907.<sup>2)</sup>

In der Gleichung (30) haben wir schon den Druck  $\bar{p}_T$  in der Längsrichtung der Kapillarschicht als den Arbeitsfaktor der äußeren Arbeit erkannt. Fläche  $M A_1 F N M^3$ ) in Fig. 8

1) Selbstverständlich für eine bestimmte Temperatur.

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 23. p. 555. 1907.

3) Im Punkt  $F$  hat das thermodynamische Potential denselben Wert wie in  $H$  und  $K$ .



gibt also die äußere Arbeit durch die Kapillarschicht der Dampfblase (pro Einheit der Masse), geleistet von dem Anfang ihrer Entstehung ab, bis daß ihr Zustand als eine *ebene* Kapillarschicht betrachtet werden kann. Ebenso gibt Fläche  $NFC_3PN$  den absoluten Wert der äußeren Arbeit, geleistet durch die Kapillarschicht eines Flüssigkeitströpfchens von dem Anfang der Kondensation des übersättigten Dampfes ab, bis daß ihr Zustand als eine *ebene* Kapillarschicht betrachtet werden

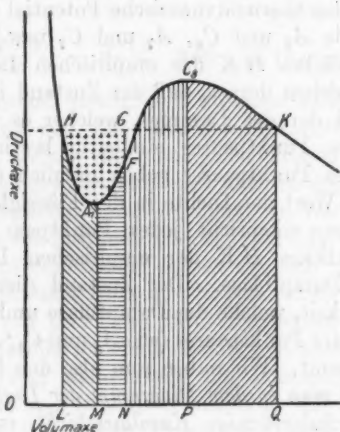


Fig. 3.

kann. Die Fläche  $LHA_1ML$  gibt die Arbeit, geleistet durch die homogene Flüssigkeitsphase bei ihrer Ausdehnung bis zu dem Zustand, gegeben durch den Punkt  $A_1$  (Anfang der Heterogenität). Adoptiert man für die *homogene* Phase die van der Waalsche Zustandsgleichung, so kommt für Temperaturen (abs.) unter  $\frac{27}{32} T_K$  der Punkt  $A_1$  unterhalb der Volumaxe. Für tiefe Temperaturen, d. h. für Temperaturen nicht allzuviel oberhalb des Schmelzpunktes, wird deshalb die Ordinate von  $A_1$  stark negativ, und ist also die betrachtete Arbeit ebenso negativ. Diese negativen Drucke sind sehr oft mißverstanden und irrigerweise als starke Kohäsionen aufgefaßt, u. a. durch Leduc und Sacerdote bei ihrer Interpretation der Untersuchungen von Gay-Lussac über die

Kohäsion der Flüssigkeiten.<sup>1)</sup> Weiter gibt Fläche  $PC_3KQP$  den absoluten Wert der Arbeit, geleistet durch die *homogene* übersättigte Dampfphase vor ihrer Kondensation. Die Gesamtfläche  $LHA_1FC_3KQL$  dieser vier Teilflächen liefert selbstverständlich die ganze Verdampfungsarbeit  $p_N(v_2 - v_1) = p_N u$ .

Auch Fläche  $HA_1FGH$  hat eine einfache Bedeutung. In den Figg. 1 und 3 stellt die Ordinate von  $H$  und  $K$  den gewöhnlichen Dampfdruck  $p_N$  dar<sup>2)</sup>, während die Ordinate von  $F$  den Druck  $\bar{p}_T$  in der Längsrichtung der *ebenen* Kapillarschicht bedeutet.<sup>3)</sup> Weiter stellt  $OR$  in der Fig. 1 oder  $ON$  in der Fig. 3 das spezifische Volumen der ebenen Kapillarschicht dar. Die Oberfläche des Rechteckes  $NLFSN$  in der Fig. 1 gibt deshalb den Ausdruck:

$$(p_N - \bar{p}_T) v = HS,$$

und stellt also die sogenannte Oberflächenenergie der ebenen Kapillarschicht pro Einheit der Masse dar. (In Wirklichkeit aber ist diese Oberflächenenergie die *Änderung* der *freien* Energie, wenn die Kapillarschicht sich ohne Volumen und Masseänderung aus den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes bildet. Was man also gewöhnlich Oberflächenenergie nennt, ist eine Größe wie die äußere Verdampfungsarbeit  $p_N u$ .) Da nun weiter in der Fig. 1:

$$\text{Fläche } LNHEL = \text{Fläche } EFGE$$

ist auch:

$$\text{Fläche } NLFSN = \text{Fläche } HGFSH,$$

und in der Fig. 3 stellt deshalb die Oberfläche der Fläche  $HA_1FGH$  die sogenannte Oberflächenenergie der ebenen Kapillarschicht pro Einheit der Masse dar.

In dieser Zeitschrift<sup>4)</sup> wurde ein Ausdruck für die Änderung der Energie bei der Umwandlung: Flüssigkeit-Kapillarschicht pro Einheit der Masse gefunden.

Dieser Ausdruck läßt sich schreiben:

$$(36) \quad \varepsilon - \varepsilon_1 = \frac{v_1}{\tau_1 + v_2} \tau_1 + \left( H - T \frac{dH}{dt} \right) S.$$

1) Journ. de phys. [4] 1. p. 364 u. 716. 1902.

2) Der Dampfdruck über eine *ebene* Flüssigkeitsoberfläche.

3) Im Punkt  $F$  hat das thermodynamische Potential denselben Wert wie in  $H$  und  $K$ .

4) G. Bakker, Ann. d. Phys. 17. p. 491, Formel (266), 1905.

Hierin bedeutet also:

$\varepsilon$  = Energie der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Masse.

$\varepsilon_1$  = Energie der Flüssigkeit pro Einheit ihrer Masse.

$v_1$  = spezifisches Volum der Flüssigkeit.

$v_2$  = spezifisches Volum des Dampfes.

$r_i = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$  = innere Verdampfungswärme.

$H$  = Oberflächenspannung.

$S$  = Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit ihrer Masse.

$T$  = absolute Temperatur.

Ebenso haben wir bei der Umwandlung: Kapillarschicht-Dampf:

$$(37) \quad \varepsilon_2 - \varepsilon = \frac{v_2}{v_1 + v_2} r_i - \left( H - T \frac{dH}{dt} \right) S.$$

Da nun nach Fig. 3, welche zur höheren Temperatur gehört,  $HS$  = Oberfläche  $HA_1FGH$ , klein ist gegen  $p_N u$  = Oberfläche  $LHKQL$ , und  $r_i$  bis zu der kritischen Temperatur vielmal größer ist als  $p_N u$ , haben wir für die kritische Temperatur:

$$\lim (\varepsilon - \varepsilon_1) = \frac{r_i}{v_1 + v_2} r_i$$

und

$$\lim (\varepsilon_2 - \varepsilon) = \frac{v_2}{v_1 + v_2} r_i.$$

Deshalb:

$$\lim \left( \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \varepsilon \right) = \frac{1}{2} \frac{v_2 - v_1}{v_1 + v_2} r_i \quad \text{oder} \quad \lim \frac{\frac{v_1 + v_2}{2} - \varepsilon}{r_i} = 0. \quad 1)$$

Hiervon wollen wir hoffentlich in einer folgenden Arbeit Gebrauch machen. Oben haben wir diesen Grenzwert schon benutzt. Den Satz, den wir oben abgeleitet haben und der eine einfachere Interpretation des labilen Teiles der theoretischen Isotherme gibt, als die in meiner Arbeit von 1907, können wir auch zum Ausdruck bringen, indem wir sagen:

Die Zustandsgleichung zwischen  $v$ ,  $t$  und  $\bar{p}_T$  (Druck in der Längsrichtung) für die gekrümmte (als Grenzfall auch die ebene) Kapillarschicht ist die Ergänzung der Zustandsgleichung für die *homogene* Phase, falls man als Dichte der Kapillarschicht die halbe Summe:

$$\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$$

1) Ist also für eine homogene Phase:  $s = -A\varphi + f(t)$ , wobei  $A$

eine Temperaturfunktion darstellt, so ist deshalb:  $\lim \frac{\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \bar{\varrho}}{\varrho_1 - \varrho_2} = 0.$

Hiervon haben wir oben Gebrauch gemacht.

nimmt, wo  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  die Dichten der die Kapillarschicht begrenzenden *homogenen* Phasen darstellen. Insofern die van der Waalsche Zustandsgleichung den Zusammenhang gibt zwischen  $v$ ,  $T$  und  $p$  für die *homogene* Phase, gibt diese wichtige Gleichung also auch die Relation zwischen  $v$ ,  $T$  und  $\bar{p}_T$  der gekrümmten Kapillarschicht. Wir würden z. B. für den mittleren Druck  $p_T$  in der Längsrichtung der Kapillarschicht finden:

$$\bar{p}_T = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

wo  $v$  das harmonische Mittel zwischen den Volumina der Flüssigkeit bzw. des Dampfes darstellt; also:

$$v = \frac{2v_1v_2}{v_1+v_2} \quad \text{oder} \quad \varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}.$$

Ist das spezifische Volumen der Kapillarschicht durch diesen Ausdruck gegeben, so ist auch:

$$\bar{p}_N = p = \frac{p_1 + p_2}{2}$$

oder:

$$2\bar{p}_N = \frac{RT}{v_1-b} - \frac{a}{v_1^2} + \frac{RT}{v_2-b} - \frac{a}{v_2^2} = RT \frac{v_2-v_1}{(v_1-b)(v_2-b)} \left\{ -a \frac{1}{v_1^2} + \frac{1}{v_2^2} \right\}.$$

Da nun weiter die Oberflächenspannung  $H$  gegeben ist durch den Ausdruck:

$$(38) \quad H = (\bar{p}_N - \bar{p}_T)\zeta,$$

wo  $\zeta$  die Dicke der Kapillarschicht bedeutet, so würden wir auch  $\zeta$  berechnen können. Indessen, so wichtig die van der Waalsche Gleichung ist und soviel sie geleistet hat, kann diese berühmte Gleichung nur für ein beschränktes Gebiet den Zusammenhang zwischen  $p$ ,  $v$  und  $t$  darstellen. So wissen wir, daß  $b$  eine Volumfunktion (und Temperaturfunktion) ist. Nennt man  $b_{\text{lim}}$  den kleinsten Wert von  $b$ , welcher für die Zustandsgleichung von Bedeutung ist, und stellt  $b_0$  den Wert von  $b$  dar bei  $v = \infty$ , so findet van der Waals ungefähr<sup>2)</sup>:

$$b_{\text{lim}} = \frac{1}{2} b_0.$$

Für  $v_{kr}/b_0$  findet van der Waals im Mittel: 2 oder ungefähr<sup>3)</sup>:

1) G. Bakker, Ann. d. Phys. 32, p. 257. Gleichung (46). 1910.

2) J. D. van der Waals, Weiteres zur Zustandsgleichung, p. 32. Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H., 1913.

3) l. c. p. 17.

also:

$$b_0 = \frac{1}{2} v_{kr},$$

$$b_{lim} = \frac{1}{2} v_{kr}.$$

Berechnen wir nun als *Beispiel* die Größenordnung der Dicke  $\zeta$  der Kapillarschicht in der Nähe des Schmelzpunktes. Der Dampfdruck  $p_N$  kann gegen den absoluten Wert des negativen Druckes  $\bar{p}_T$  in der Längsrichtung der ebenen Kapillarschicht vernachlässigt werden und ebenso die Dampfdichte  $\varrho_2$  gegen die Dichte  $\varrho_1$  der Flüssigkeit. Für die Oberflächenspannung  $H$  der ebenen Kapillarschicht hat man nun:

$$(38a) \quad H = (p_N - \bar{p}_T) \zeta;$$

deshalb:

$$\zeta = \frac{H}{-p_T} = \frac{H}{\frac{a}{v^2} - \frac{RT}{v-b}} = \frac{H}{\frac{1}{4} a \varrho_1^2 - \frac{RT \varrho_1}{2-b \varrho_1}}.$$

Für viele Stoffe ist ungefähr in der Nähe des Schmelzpunktes:

$$\varrho_1 = \frac{1}{2} \varrho_k.$$

Nehmen wir nun weiter:

$$b = b_{lim} = \frac{1}{2} v_{kr},$$

so erhalten wir deshalb:

$$(39) \quad \zeta = \frac{H}{\frac{1}{4} a \varrho_1^2 - \frac{1}{2} RT \varrho_1}.$$

War  $b$  eine reine Volumfunktion, so gibt die Zustandsgleichung:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

$$r_t = \left( a - T \frac{da}{dt} \right) (\varrho_1 - \varrho_2).$$

Wählen wir für  $a$  die Funktion von Clausius, so wird:

$$1 - \frac{T}{a} \frac{da}{dt} = 2.$$

Das gibt hier:

$$r_t = 2 a \varrho_1;$$

weiter können wir setzen:

$$RT = p_N u.$$

Der Ausdruck (39) für  $\zeta$  wird deshalb:

$$\zeta = \frac{40 H}{\varrho_1 (5 r_t - 32 p u)}$$

Für Benzol z. B., wo in der Nähe des Schmelzpunktes  $r_i = 12 p u$  (rund), erhalten wir deshalb:

$$\zeta = \frac{40 H}{q_1 (5 r_i - 2,6 r_i)} = \frac{16 H}{q_1 r_i},$$

oder, wenn der Molekulardruck von Laplace durch  $K$  angedeutet wird:

$$\zeta = \frac{8 H}{K}.$$

Wählen wir die van der Waalsche Funktion für  $a$ , so finden wir:

$$1 - \frac{T}{a} \frac{da}{dT} = \frac{T + T_K}{T_K}$$

und berechnen wir:

$$\zeta = \frac{10 H}{K} \text{ (rund). } ^1)$$

Es soll aber bemerkt werden, daß eine kleine Abänderung des Wertes von  $b/v_k$  eine beträchtliche Änderung von  $\zeta$  zur Folge hat. Jedenfalls finden wir, wie in früheren Arbeiten, einen viel größeren Wert wie der nach Kelvin, nämlich:

$$\zeta = \frac{H}{K}.$$

Als Beispiel für hohe Temperaturen berechnen wir auch die Größenordnung von  $\zeta$  für Benzol bei 275°. Bei dieser Temperatur ist der Dampfdruck:

$$p_N = \frac{3080,84}{76} \times 1,0133 \times 10^6 = 4,107 \times 10^7 \text{ (dyne cm}^2\text{)},$$

während wir  $\bar{p}_T$  berechnen nach der Formel

$$\bar{p}_T = \frac{RT}{1 - b\varrho} - a\varrho^2$$

wo nun  $\varrho$  die halbe Summe der Dichten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes darstellt.

Die Größe  $a$  berechnen wir nach der Formel:

$$a = \frac{f - 1}{S^2} \left( \frac{RT_K}{p_K} \right)^2, ^2)$$

wo:

$$S = \left( \frac{RT}{pv} \right)_{kr} \quad \text{und} \quad f = \left( \frac{T}{p} \frac{dp}{dT} \right)_{kr}$$

1) Wir könnten auch  $a$  als eine Konstante betrachten, aber das geht nicht, ohne  $b$  als eine Funktion von  $T$  zu betrachten.

2) J. D. van der Waals, Weiteres zur Zustandsgleichung, p. 8.

$R = \frac{8,32 \times 10^7}{78}$  und  $T_K = 561,5$ ; mit  $f = 6,86$ ,  $S = 9,75$  und  $p_K = 48,53$  Atm. finden wir:

$$a_k = \frac{5,86}{14,06} \frac{8,32 \times 10^{14} \times 561,5^3}{78^3 \times 14,06 \times 48,53 \times 1,0133 \times 10^6} = 30,403 \times 10^6.$$

Da  $275^\circ$  für Benzol eine Temperatur ist, nicht weit entfernt von der kritischen, können wir für  $a$  den Wert  $a_k$  nehmen.

Ebenso nehmen wir  $b = b_k$ . Nach van der Waals ist, wenigstens annähernd:

$$b_k = v_k \left(1 - \frac{S}{f}\right)$$

und wir finden also:

$$b = v_k \left(1 - \frac{9,75}{6,8}\right).$$

Das gibt:

$$\frac{RT}{v-b} = 32,888 \times 10^7 \quad \text{und} \quad a \rho^3 = 28,882 \times 10^7;$$

$$\text{denn: } \rho = \frac{0,4708 + 0,1450}{2} = 0,3079.$$

Deshalb:

$$\bar{p}_T = 3,806 \times 10^7$$

$$\text{und } p_N - \bar{p}_T = (4,107 - 3,806) \times 10^7 = 0,301 \times 10^7.$$

Bei  $275^\circ$  ist nach Ramsay und Shields:  $H = 0,66$  (dyn/cm) und wir erhalten also für die Dicke der Kapillarschicht:

$$\zeta = \frac{0,66}{0,301} \times 10^{-7} = 2 \text{ Millimikron (rund).}$$

Die Relationen in der Arbeit von van der Waals: „Weiteres zur Zustandsgleichung“ sind aber nach van der Waals selbst provisorisch; van Laar hat gezeigt, wie man diese Relationen verbessern kann.<sup>1)</sup> Obige Berechnungen können aber als Beispiele betrachtet werden, um zu zeigen, wie man mit Hilfe meiner Theorie vollkommen streng die Dicke der Kapillarschicht finden könnte, wenn die Zustandsgleichung gefunden wäre.

Bei niedrigen Temperaturen hat die Oberflächenspannung  $H$  einen relativ großen Wert, während der Dampfdruck, z. B. in der Nähe des Schmelzpunktes, klein ist.

1) Vgl. oben.



Die Formel für die Oberflächenspannung der ebenen Kapillarschicht:

$$(40) \quad H = (p_N - p_T) \zeta, \quad (41)$$

wo  $p_N$  den Dampfdruck,  $\bar{p}_T$  den mittleren Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht und  $\zeta$  die Dicke der Kapillarschicht darstellen, lehrt also<sup>1)</sup>, daß bei niedrigen Temperaturen  $\bar{p}_T$  negativ sein muß, denn aus (40) findet man:

$$(41) \quad \bar{p}_T = p_N - \frac{H}{\zeta}.$$

Für Wasser z. B. bei 0° wird:  $p_N = 6,09 \times 10^7$  (dyn/cm<sup>2</sup>) und  $\zeta$  etwa 2 Millimicron. Weiter ist bei 0°:  $H = 73,21$  (dyn/cm). Hieraus findet man:

$$\bar{p}_T = 6,09 \times 10^7 - \frac{73,21}{2 \times 10^{-7}} = -30,51 \times 10^7 = -301 \text{ Atm. } ^1)$$

Andererseits ist bei hohen Temperaturen, z. B. in der Nähe der kritischen Temperatur, die Oberflächenspannung sehr niedrig und der Dampfdruck  $p_N$  relativ groß. Aus (40) oder (41) folgt also, daß für hohe Temperaturen der Druck  $\bar{p}_T$  in der Längsrichtung der Kapillarschicht positiv ist. Es gibt also notwendig eine Temperatur, wobei der Druck  $\bar{p}_T$  Null wird. Das habe ich schon früher bemerkt.<sup>1)</sup> Später habe ich mit Hilfe der Potentialfunktion

$$-f \frac{e}{r} - \frac{r}{T},$$

angewendet auf das stetige Agens der klassischen Theorie, die Formel:

$$(42) \quad p_N - \bar{p}_T = k (1 - \vartheta)^3$$

abgeleitet, wo  $k$  eine Konstante darstellt. Für Äther war:

$$k = 238.$$

Unter Annahme der Zustandsgleichung von van der Waals,  $a$  und  $b$  als Konstanten fand ich nun weiter noch (42) für die Temperatur, wobei für Äther der Druck  $\bar{p}_T$  Null wird:

$$T = 0,82 T_k.$$

1) G. Bakker, Zeitschr. f. physik. Chem. 42. p. 74. 1902. Ich schrieb damals  $p_2$  statt  $p_T$ .

2) G. Bakker, Ann. d. Phys. 17. p. 498. 1905 und Zeitschr. f. physik. Chem. 51. p. 357. 1905.

Wir wollen nun hier dieselbe Frage beantworten mit Hilfe der oben gefundenen Formel

$$(43) \quad \bar{p}_T = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

für den Druck  $\bar{p}_T$  in der Längsrichtung der Kapillarschicht, wo  $v$  also das harmonische Mittel der Flüssigkeit bzw. der Dampfdichte darstellt, oder:

$$v = \frac{2v_1v_2}{v_1 + v_2} \quad \text{oder} \quad \bar{\varrho} = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2},$$

wenn  $\bar{\varrho}$  die mittlere Dichte der Kapillarschicht bedeutet.

Da wir im Hinblick auf die Berechnung für Äther, jedoch auf eine ganz andere Weise (vgl. oben!), einen ziemlich großen Wert für  $T$  erwarten, nehmen wir

$$b = b_k.$$

Wenn also  $\bar{\varrho}$  die Dichte der Kapillarschicht darstellt, so soll nach (43):

$$(44) \quad \frac{RT\bar{\varrho}}{1 - b_k\bar{\varrho}} = a\bar{\varrho}^3 \quad \text{oder} \quad b_k\bar{\varrho}^3 - \bar{\varrho} + \frac{RT_k}{a}\vartheta = 0,$$

$$\text{wo:} \quad \vartheta = \frac{T}{T_k}.$$

Nun ist nach van der Waals, wenigstens mit großer Annäherung:

$$b_k = v_k \left(1 - \frac{S}{f}\right) \quad \text{und} \quad \frac{RT_k}{a} = \frac{S\varrho_k}{f-1}^1)$$

wo:  $S = \left(\frac{RT}{pv}\right)_k$  und  $f$  der Grenzwert der „Konstante“ in der Dampfdruckformel:

$$\text{Nep. log } \frac{p}{p_k} = f \frac{T - T_k}{T}.$$

Weiter hat man, wenigstens mit großer Annäherung nach van der Waals:

$$S^2 = \frac{64}{27}(f-1).$$

Substitution in (44) gibt deshalb:

$$(44a) \quad \left(1 - \frac{S}{f}\right) \left(\frac{\bar{\varrho}}{\varrho_k}\right)^3 - \frac{\bar{\varrho}}{\varrho_k} + \frac{S}{f-1} \vartheta = 0,$$

1) J. D. van der Waals, Weiteres zur Zustandsgleichung, 1913. Van Laar, Over eenige moeilykheden etc. Konink. Ak. v. W. te Amsterdam. 1913. 9 Mai.

oder:

$$(45) \quad \frac{\bar{q}}{q_k} = \frac{1 + \sqrt{1 - 4 \frac{f-S}{f} \cdot \frac{S}{f-1} \vartheta}}{2 \left(1 - \frac{S}{f}\right)}$$

Als Beispiel nehmen wir nicht Äther, aber den Fall, wo:

$$S = 3,77$$

und deshalb

$$f = \frac{27}{64} \times 3,77^2 + 1 = 6,996$$

oder praktisch = 7 ist.

Hierzu gehören Stoffe, wofür das Gesetz der geradlinigen Diameter gilt mit:

$$a = 0,93^1)$$

oder:

$$(46) \quad \frac{q_1 + q_2}{2 q_k} = \frac{\bar{q}}{q_k} = 1 + 0,93 (1 - \vartheta).$$

Nach (45) erhalten wir mit Hilfe der obigen Werte von  $f$  und  $S$ :

$$(47) \quad \frac{\bar{q}}{q_k} = \frac{1 + \sqrt{1 - 1,1597 \vartheta}}{0,922}.$$

Als Bedingung für  $\bar{p}_T = 0$  haben wir deshalb nach (47) mit Hilfe von (46):

$$\frac{1 + \sqrt{1 - 1,1597 \vartheta}}{0,922} = 1 + 0,93 (1 - \vartheta),$$

oder:

$$\sqrt{1 - 1,1597 \vartheta} = 0,7794 - 0,8574 \vartheta.$$

Nach Quadratierung:

$$\vartheta^2 - 0,236 \vartheta - 0,528 = 0.$$

Hieraus berechnen wir:

$$\vartheta = 0,118 + \sqrt{0,5419} = 0,855.$$

Bei der Temperatur

$$T = 0,855 T_k$$

wird deshalb für die betrachteten Körper

$$\left( f = 7, \quad S = 3,77 \quad \text{und} \quad \frac{q_1 + q_2}{2} = q_k \{ 1 + 0,93 (1 - \vartheta) \} \right)$$

der Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht Null.

1) Vgl. H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Art. V 10 der Encyclopädie der Mathematischen Wissenschaften, p. 922.

Sucht man die Dichten  $\varrho$ , welche zu den Schnittpunkten der Isotherme mit der Volumachse gehören, so sind diese Dichten selbstverständlich die Wurzeln der Gleichung (44) falls man  $\bar{\varrho}$  durch  $\varrho$  ersetzt. Aus (47) ersehen wir deshalb, daß die Isotherme die Volumachse tangiert, wenn:

$$1 - 1,1597 \vartheta = 0 \quad \text{oder} \quad \vartheta = 0,862; \text{ also } T = 0,862 T_k.$$

Für einen Körper wie n.-Pentan würde hiernach bei  $132,3^\circ$  die Isotherme die Volumachse tangieren, während bei  $129^\circ$  der Druck  $\bar{p}_T$  in der Längsrichtung der Kapillarschicht Null wird. Im ersten Falle liegt der Punkt  $G$  (Fig. 1) auf der Volumachse; im zweiten Falle ist es der Punkt  $F$ . Es soll aber bemerkt werden, daß  $b$  nicht als eine Konstante oder als eine Volumfunktion betrachtet werden kann, ohne  $a$  als Temperaturfunktion zu betrachten.

#### Zusammenfassung.

1. Stefan und Rayleigh haben angenommen, daß der thermische oder kinetische Druck für einen Punkt der Kapillarschicht denselben Wert hat wie in einer *homogenen* Phase von derselben Dichte. Ebenso nimmt van der Waals in seiner Theorie der Kapillarschicht eine ähnliche Voraussetzung für die Entropie an. Diese Auffassung von van der Waals ist durch Ornstein auf statistisch mechanische Weise begründet. Die Supposition von Stefan und Rayleigh ist mit der von van der Waals identisch. In dieser Arbeit ist deshalb, ebenso wie in den vorhergehenden Arbeiten, der kinetische Druck auf die besagte Weise berechnet. Für einen Punkt der Kapillarschicht wird also der thermische oder kinetische Druck gegeben durch den Ausdruck:

$$\theta = p + a \varrho^2,$$

wo  $\varrho$  die Dichte in dem betrachteten Punkt darstellt und  $p$  den Druck in der zugehörigen Phase bedeutet. Jedem Punkt der Kapillarschicht ist also auf diese Weise eine bestimmte *homogene* Phase der theoretischen Isotherme zugeordnet.

2. Der mittlere Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht wird durch  $\bar{p}_T$  und in einer Richtung senkrecht auf diese durch  $\bar{p}_N$  angegeben. Werden nun die Grenzen der Kapillarschicht so genommen, daß ihre mittlere Dichte  $\varrho$  die halbe Summe der Dichten  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  der die Kapillarschicht

begrenzenden Phasen ist, so findet man als Differentialgleichung der Energie:

$$Td\eta = d\varepsilon + \bar{p}_T dv;$$

wo

$$v = \frac{2v_1v_2}{v_1 + v_2}$$

das spezifische Volumen der Kapillarschicht darstellt.

Die Differentialgleichung für die Energie der Kapillarschicht hat also dieselbe Form wie für die *homogene* Phase.

3. In einer vorhergehenden Arbeit wurde für eine ebene Kapillarschicht gezeigt, daß der Druck  $\bar{p}_T$  (in der Längsrichtung also) denselben Wert hat wie der Druck der *homogenen labilen* Phase, wofür das thermodynamische Potential  $\mu$  denselben Wert hat, als das für die homogenen Phasen, die die Kapillarschicht begrenzen (hiermit sind gemeint die flüssige und dampfförmige Phase). Dieser Satz kann auch auf die gekrümmte Kapillarschicht angewendet werden. Markieren wir die Größen für diese theoretische labile Phase durch den Index 3, so haben wir gleichzeitig:

$$Td\eta = d\varepsilon + \bar{p}_T dv \text{ (Kapillarschicht),}$$

$$Td\eta_3 = d\varepsilon + p_3 dv_3 \text{ (labile homogene Phase),}$$

$$\bar{p}_T = p_3 \text{ und } \mu = \mu_3.$$

Nun ist bekanntlich für eine homogene Phase:

$$\left(\frac{d\mu}{dp}\right)_t = v; \text{ deshalb: } \left(\frac{d\mu_3}{dp_3}\right)_t = v_3,$$

und hier finden wir:

$$\left(\frac{d\mu}{dp_T}\right)_t = v.$$

Also können wir schließen:

$$v = v_3.$$

Für die Kapillarschicht, welche sich z. B. zwischen den homogenen Phasen ( $A_3$ ) und ( $C_3$ ) befindet (vgl. Fig. 2) und diese Phasen also im Gleichgewicht hält, haben deshalb gleichzeitig Druck, thermodynamisches Potential, Dichte und alle übrigen thermodynamischen Größen, wie Energie, Entropie usw., denselben Wert. Wir haben das zum Ausdruck gebracht, indem wir sagten:

Die Kapillarschicht zwischen den zwei homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes kann als der Stellvertreter der labilen Phase betrachtet werden, deren thermodynamisches Potential denselben Wert hat wie die Kapillarschicht.

4. Hieraus erhalten wir folgende Interpretation der theoretischen Isotherme: Konstruiert man in dem Diagramm der Isotherme für jede kugelschalenförmige Kapillarschicht, welche ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen oder eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, den Punkt, der durch seine Ordinaten den Druck  $\bar{p}_r$  und das spezifische Volumen dieser Kapillarschichten darstellt, so bilden diese Punkte gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme.

5. Es wurde die auswendige Arbeit der Verdampfung in vier Teilarbeiten zerlegt. Zwei Teilarbeiten haben Bezug auf die metastabilen Phasen, die zwei anderen auf die Kapillarschichten.

6. Fläche  $HA_1FGH$  in der Fig. 3 repräsentiert die Kapillarenergie pro Einheit der Masse  $HS$ , wo  $H$  die Oberflächenspannung oder Kapillarkonstante darstellt und  $S$  die Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit der Masse bedeutet.

(Eingegangen 18. Oktober 1915.)

### 3. Die Koeffizienten der inneren Reibung bei Gemischen von Helium und Wasserstoff; von Arthur Gille.

(Nach einer Dissertation aus Halle a. S.)

Einleitung. — Der Apparat und die Ausmessung der Kapillare. — Berechnung der Versuche. — Korrekturen. — Herstellung der Gase und der Gasgemische. — Vorversuche mit Luft. — Versuche mit reinem Helium und reinem Wasserstoff. — Die Mischungen zwischen Helium und Wasserstoff. — Anwendung der Formeln von 1. Sutherland, 2. Pöluj, 3. Thiesen. — Ergebnisse.

#### Einleitung.

Drei Methoden sind zur Ermittlung von Reibungskoeffizienten bisher in Anwendung gekommen: die Transpirationsmethode, die Schwingungs- und die Ablenkungsmethode. Bei den beiden letzten überträgt das zu untersuchende Gas vermöge seiner inneren Reibung Bewegungsgrößen von der Oberfläche eines Körpers auf die eines anderen durch eine kleine Gasschicht davon getrennten. Dabei werden entweder die Torsionsschwingungen einer Scheibe durch eine ihr gegenüberstehende feste Scheibe gedämpft oder eine frei aufgehängte Scheibe wird durch eine ihr gegenüber rotierende aus der Ruhelage abgelenkt. In beiden Fällen werden auch mit Vorteil konzentrische Hohlkugeln und Hohlzylinder verwendet. Die Größe der Dämpfung und der Ablenkung gibt dann ein Maß für die innere Reibung des untersuchten Gases. Ich benutzte bei meinen Versuchen die Transpirationsmethode. Ihre Anwendung für Gase entspricht dem Verfahren, nach dem Hagen<sup>1)</sup> und Poiseuille<sup>2)</sup> zuerst Wasser und andere tropfbare Flüssigkeiten beim Durchströmen von Kapillaren beobachteten. Durch eine der Poiseuilleschen ganz analoge

1) Pogg. Ann. 46. p. 423. 1839; Abhandl. d. Berl. Akad. p. 17. 1854.

2) Soc. philomath. p. 77. 1838; Compt. rend. T. 11. p. 961. 1041. 1840; p. 112. T. 12. 1841; Ann. de chim. et de phys. 3. ser. T. 7. p. 50. 1843; T. 21. p. 76. 1847; Mém. de savants étrangers T. 9. p. 433. 1846.



Formel läßt sich auch der Reibungskoeffizient für Gase ermitteln, wobei die durch eine Kapillare in einer gewissen Zeit transpirierte Gasmenge gemessen wird, während die Temperatur der Kapillare und die Druckdifferenz an ihren Enden in bestimmter Weise reguliert werden.

Während Reibungskoeffizienten von reinen Gasen bereits in großer Zahl vorliegen, sind Mischungen weniger untersucht. Ältere Versuche von Graham und Pulu<sup>j</sup> über Mischungen von Wasserstoff und Kohlensäure beschränken sich auf Zimmertemperatur; Breitenbach nahm Siedetemperatur hinzu; Kleint<sup>1)</sup> bestimmte die Reibungskoeffizienten binärer Mischungen zwischen Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff im Temperaturintervall von 0° bis 183°; Tänzler<sup>2)</sup> ebenso von Argon und Helium. Das bekannteste Gasgemisch, die Luft, ist natürlich sehr oft Gegenstand von Reibungsversuchen gewesen; aus ihnen allen hat vor kurzem H. Vogel<sup>3)</sup>, um bei Schwingungsversuchen ein recht zuverlässiges Vergleichsgas zu bekommen, den bestmöglichen Mittelwert des Reibungskoeffizienten zu bilden gesucht, meines Erachtens mit besserem Erfolge als Millikan<sup>4)</sup>, der ebenfalls eine Mittelwertbildung im Verfolg seiner elektrischen Elementarquantenmessungen vornahm. Wenn auch die Luftversuche zur Erforschung des Einflusses der Mischungsverhältnisse auf den Reibungskoeffizienten weniger beitragen, so zeigen sie doch im Verein mit den Ergebnissen bei Kleint und Tänzler, daß bei Temperaturänderungen die Mischungen sich wie die reinen Gase verhalten und auch bei ihnen die Formel von Sutherland<sup>5)</sup> Geltung hat.

Auf Anregung und mit freundlicher Unterstützung des Hrn. Prof. Dr. Dorn unternahm ich nun die Untersuchung der inneren Reibung von Gemischen zwischen Helium und Wasserstoff, zweier im Molekulargewicht wenig, im Reibungskoeffizienten trotzdem sehr verschiedener Gase, und zwar bei 0°, Zimmertemperatur und der Siedetemperatur des Wassers. Mit den gewonnenen Resultaten habe ich alsdann die für die

1) Fr. Kleint, Hallenser Inaug.-Diss. 1904 und Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch., VII. Jahrg., Nr. 7, p. 145—157.

2) P. Tänzler, Inaug.-Diss. Halle a. S. 1906.

3) H. Vogel, Inaug.-Diss. Berlin 1914.

4) R. A. Millikan, Ann. d. Phys. IV. 41. p. 759ff.

5) Phil. Mag. 5. ser. Vol. 36. p. 507—531. 1893.

Reibung von Gasgemischen aufgestellten Formeln von Puluj<sup>1)</sup> und Thiesen<sup>2)</sup> einer Prüfung unterzogen. Durch die Verwendung einer neuen, sehr vorteilhaften Kapillare und deren sorgfältigste Ausmessung, ferner durch die Einführung nicht unwesentlicher Korrekturen dürfte ich eine erhöhte Zuverlässigkeit der Resultate erreicht und durch die Vorversuche mit Luft und Helium, bei denen ich noch, um etwaige Gedanken zu zerstreuen, je zwei wesentlich verschiedene Druckdifferenzen in Anwendung brachte, die vorhandenen Reibungskoeffizienten der beiden Gase sichergestellt bzw. verbessert haben.

#### Der Apparat und die Ausmessung der Kapillare.

Eine genaue Beschreibung des von mir benutzten Apparates gibt H. Schultze in den Annalen der Physik 1901, Bd. 5, p. 141—145. Geringe von meinen Vorgängern und mir vorgenommene Abänderungen sind für das Verfahren selbst unwesentlich. Dieses erfordert, daß der absolute Druck und die Druckdifferenz an den Enden der Kapillare während eines Versuches konstant erhalten und die durchgeströmte Gasmenge gemessen werden kann. Der Apparat leistet das dadurch, daß jedes Ende der Kapillare mit einem empfindlichen Quecksilber-Wassermanometer in Verbindung steht und daß, während beim Versuch die Gasmenge einerseits ab-, andererseits zunimmt, als Sperrflüssigkeit wirkendes Quecksilber innerhalb der Gasbehälter so gehoben und gesenkt werden kann, daß der an den Manometern angezeigte Druck der gleiche bleibt. Das transpirierte Gasvolumen ist alsdann meßbar durch die als Ersatz dafür emporgetriebene Quecksilbermenge. Kapillare und Gasbehälter befinden sich mit Vorwärmeröhrchen in Temperaturbädern, die zweckentsprechend variiert werden können. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Ausführungen und die Zeichnung von H. Schultze verwiesen.

Der wichtigste Teil des Apparates ist die

#### Kapillare

Von ihrer Brauchbarkeit und der Genauigkeit der Kenntnis ihrer Dimensionen ist der ganze Erfolg der Arbeit abhängig.

1) J. Puluj, Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wissensch. zu Wien 79 (II), p. 97—113 und p. 745—756. 1879; Carls Repertor. 15. p. 578—592 und p. 633—642. 1879.

2) M. Thiesen, Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. IV. Jahrg. Nr. 15.

Die von mir vorgefundene Kapillare stammte von P. Tänzler<sup>1)</sup>; diese und diejenige von H. Schultze<sup>2)</sup> sind unter den bisher im hiesigen Institut benutzten die einzigen, die durch direkte Ausmessung bestimmt waren. Für die sonst verwendeten Kapillaren war, wie bei Völker<sup>3)</sup> und Zimmer<sup>4)</sup>, ein indirekter Weg zur Ermittlung des Reibungswiderstandes eingeschlagen. Das hat zwar neben großer Einfachheit den Vorteil, daß der Kapillare jede für die Versuche erwünschte Form gegeben werden kann, bringt aber den Nachteil der Abhängigkeit von einem als bekannt vorausgesetzten Reibungskoeffizienten mit sich, dessen Unsicherheit unbedingt auf die neuen Resultate übertragen und noch erhöht wird, wenn man sich für die Reinheit des Hilfsgases und die Zuverlässigkeit der Versuchsbedingungen nicht vollste Gewähr verschafft. Ich glaubte, der Sache zu dienen, wenn ich eine dritte Kapillare mit aller möglichen Sorgfalt direkt ausmaß und damit der Sicherheit des Verfahrens eine neue Stütze bot. Dabei erschien es zweckmäßig, einen von den beiden früheren verschiedenen Radius der Kapillare zu bekommen (bei Schultze war  $R = 0,0075717$  cm, bei Tänzler  $R = 0,0069472$  cm). Wegen des sehr kleinen Reibungskoeffizienten von Wasserstoff strebte ich, einen größeren Reibungswiderstand, also kleineren Radius, etwa um  $0,0060$  cm, zu erhalten. Von einer Anzahl Kapillaren wurden also zunächst diejenigen ausgesucht, die dieser Anforderung entsprachen, wobei als bequemes Hilfsmittel die Kapillare von Tänzler benutzt wurde. Ein Quecksilberfaden wurde aus der letzteren in die fragliche Kapillare gebracht und aus der Längendifferenz sofort ein ziemlich genauer Wert für den Radius ersehen. Von den danach noch in Betracht kommenden Kapillaren wurde dann durch gröbere Kalibrierung und mikroskopische Betrachtung eine solche ausgesucht, die ein möglichst gleichmäßiges Kaliber und kreisförmigen Querschnitt zeigte.

Ich verfuhr bei der Ausmessung der Kapillare in derselben Weise wie H. Schultze, auf dessen ausführliche Darlegungen wiederum verwiesen wird.<sup>5)</sup>

1) P. Tänzler, Inaug.-Diss. Halle a. S. p. 10—11. 1906.

2) H. Schultze, Ann. d. Phys. 5. p. 147—151.

3) E. Völker, Inaug.-Diss. Halle a. S. p. 10. 1910.

4) O. Zimmer, Inaug.-Diss. Halle a. S. p. 7—8. 1911.

5) H. Schultze, Ann. d. Phys. 5. p. 147—151.

Um bei einem etwaigen Bruch am Ende der Kapillare nicht eine vollständig neue Ausmessung nötig werden zu lassen, wurden neben den Hauptmarken  $M_1$  und  $M_2$  in kurzem Abstände Sicherungsmarken  $M_1'$  und  $M_2'$  angebracht.

Die Markenabstände sind:

$$M_2 - M_1 = 51,097 \text{ cm bei } 12,3^\circ$$

$$M_2 - M_2' = 4,502 \text{ „ „ } 12,3^\circ$$

$$M_1' - M_1 = 3,982 \text{ „ „ } 12,3^\circ$$

Aus den Messungen an verschiedenen Tagen bei verhältnismäßig hohen Temperaturdifferenzen wurde der lineare Ausdehnungskoeffizient des Glases der Kapillare gewonnen  $= 0,0000079$ , in guter Übereinstimmung mit dem von Kohlrausch (Lehrb. d. prakt. Phys. 1910, p. 699: für Jenaer XVI  $= 0,0,78$ ) angegebenen.

Wegen der Einwendungen von Millikan wurde die Kalibrierung mit *drei* Quecksilberfäden durchgeführt; die zur Auswägung benutzten Gewichtsstücke wurden von der Normal-eichungskommission geprüft. Über die hier benutzte Wage vgl. E. Dorn, Phys. Zschr. 4. p. 530. 1903,

Im Mittel ergab sich  $r_{18} = 0,0060482 \pm 3 \text{ cm}$ . Nach diesem Ergebnis ist die 6. Dezimale, d. h. die vierte Ziffer von  $r$ , um höchstens eine Einheit unsicher, wenn die Möglichkeit eines Fehlers aus gleicher Quelle ausgeschlossen wäre. Die Messung und Wägung selbst, die Rechnung und die Berücksichtigung der Korrekturen sind mit so vorzüglichen Hilfsmitteln, so scharf und mit so vielen zuverlässigen Kontrollen durchgeführt, daß sie keinen Zweifel an ihrer Sicherheit übrig lassen. Dagegen glaubte ich die Möglichkeit nicht von der Hand weisen zu dürfen, daß bei der Fadenlänge ein genähert konstanter Fehler zustande kommen könnte, indem schwer sichtbare Gasbläschen, an den Wänden der Kapillare haftend, den Faden zu lang gemacht haben könnten. Um darüber Gewißheit zu erhalten, entschloß ich mich, einen Quecksilberfaden im Vakuum in die Kapillare zu bringen und zu messen. Da sich meine Anordnung dabei als recht bequem erwiesen hat, sei sie hier angeführt.

An die zum Anblasen an die Vorwärmeröhrn bereits umgebogenen Ansatzstücke der Kapillare wurden noch die Glasröhrnstücke mit den Hähnen  $a$ ,  $b$ ,  $c$  einerseits,  $d$  anderer-

seits (hierzu vgl. Fig. 1) angeblasen. Vorher war in den Teil *A* ein größerer Quecksilbertropfen, der aber in horizontaler Lage der Röhre den Querschnitt vor dem Konus nicht ganz ausfüllte, gebracht. So in wagerechter Lage wurde die Kapillare nun (*a*, *c*, *d* auf, *b* zu) von beiden Seiten zugleich scharf evakuiert. Hierauf neigte ich das Rohr, so daß der Quecksilbertropfen den Konus in *A* erreichte und ganz verschloß. Wegen Kapillardepression trat jetzt das Quecksilber nicht in die Kapillare ein. Den dazu nötigen Druck erhielt ich, ohne

gefangen und nach Abschneiden von  $d$  gewonnen. Die Wägung erfolgte wie bei den übrigen Quecksilberfäden. Das Ergebnis war:

$l = 51,783$  cm,  $m = 80,550$  mg,  $r_{18} = 0,0060483$  cm. Es zeigt sich damit eine merkwürdig scharfe Übereinstimmung mit dem Mittelwert der früheren Resultate in  $r_{18}$ . Die Länge der Fäden I, II und III war demnach auch in Luft zuverlässig bestimmbar. Bei der weiteren Rechnung benutzte ich  $r_{18} = 0,0060483$ . Aus  $V_{18} = r_{18}^2 \pi \cdot l_{18} = 0,00594981$  ccm folgte dann das Volumen des etwa 1,5 cm langen Kalibrierungsfadens:  $v_{18} = 0,000181593$  ccm und daraus die den einzelnen Kalibrierungsfadenlängen entsprechenden Radien.

Für den Reibungswiderstand zwischen  $M_1$  und  $M_2$  war nun zu berechnen:

$$\frac{\lambda_0}{r_0^4} + \frac{\lambda_1}{r_1^4} + \frac{\lambda_2}{r_2^4} + \dots + \frac{\lambda_{24}}{r_{24}^4} \\ = \frac{0,328}{0,0060237^4} + \frac{1,500}{0,0060237^4} + \frac{1,500}{0,0060237^4} + \dots + \frac{1,276}{0,0060949^4}.$$

Es fand sich dafür:

$$\left( \frac{L^1}{(R^1)^4} \right)_{18} = 381854 \times 10^5.$$

Rechnet man hieraus  $R^1$ , da ja  $L^1 = M_2 - M_1 = 51,099$  cm bekannt ist, aus, so findet man  $R^1 = 0,00604824$  cm. Man sieht wiederum, wie gleichmäßig das Kaliber der Kapillare ist, da in  $L^1/(R^1)^4$  das  $R^1$  direkt aus der Auswägung  $= r$  hätte berechnet werden können. Für die Stücke jenseits der Marken  $M_1$  und  $M_2$  wurden nun mit Hilfe von Teilmaschine und Okularschraubenmikrometer die dort noch vorhandenen Reibungswiderstände gemessen, die sich als die Summe darstellen:

$$\frac{\Delta_1}{\varrho_1^4} + \frac{\Delta_2}{\varrho_2^4} + \frac{\Delta_3}{\varrho_3^4} + \dots + \frac{\Delta_n}{\varrho_n^4}.$$

Die  $\Delta$  nahm ich mit wachsenden  $\varrho$  kleiner und kleiner, von 0,02 bis 0,002 cm.

Es ergab sich die Summe der Reibungswiderstände

$$\left. \begin{array}{l} \text{jenseits von } M_1: = 3562 \times 10^5 \\ \text{,, , } M_2: = 2635 \times 10^5 \end{array} \right\} \text{ bei } 18^\circ.$$

Nimmt man hierzu den Reibungswiderstand zwischen den Marken, so erhält man für die ganze Kapillare:

$$\left(\frac{L}{R^4}\right)_{18^\circ} = 388051 \times 10^5.$$

Die Summe der Terme  $\Delta/\varrho^4$  von den Stellen an, wo die Form merklich konisch wird, ist  $= 263 \times 10^5$ , also nur  $\frac{1}{1475}$  vom gesamten Reibungswiderstand.

Mit Hilfe des bereits erwähnten Ausdehnungskoeffizienten 0,0000079 des Glases der Kapillare stellte ich mir folgende Tabelle zusammen, um bei der späteren Rechnung für die verschiedenen Temperaturen  $L/R^4$  entnehmen bzw. interpolieren zu können.

$L/R^4$ bei	$0^\circ = 388216 \times 10^5$
„	$2^\circ = 388197 \times 10^5$
„	$6^\circ = 388161 \times 10^5$
„	$10^\circ = 388124 \times 10^5$
„	$14^\circ = 388088 \times 10^5$
„	$18^\circ = 388051 \times 10^5$
„	$22^\circ = 388015 \times 10^5$
„	$100^\circ = 387298 \times 10^5$

Nach O. E. Meyer muß  $L/2R$  mindestens  $= 3000/1$  sein, damit das Poiseuillesche Gesetz sicher gilt. Dieser Forderung entspricht die Kapillare mit  $L/2R = 4292,8$ .

Daneben darf man nicht unterlassen, zu prüfen, ob die mittlere Weglänge der untersuchten Gase auch genügend klein ist gegen den Durchmesser der Kapillare. Ist das nicht merklich der Fall, so gelten die Strömungsgesetze ebenfalls nicht mehr. Nehmen wir nach O. E. Meyer<sup>1)</sup> die mittlere Weglänge für Wasserstoff  $= 0,0000178$  cm und für Helium  $= 0,0000240$  cm, so ist das Verhältnis von Durchmesser zur Weglänge  $1210 : 1,78$  und  $1210 : 2,40$ , also noch genügend groß.

Bevor die Kapillare angeblasen wurde, wurde der Reibungsapparat völlig auseinandergenommen und gereinigt, die wichtigeren Teile, wie die Gasbehälter, ebenso wie die Kapillare nach der Vorschrift der Physikalischen Reichsanstalt. Die Platinkontakte innerhalb der Gasbehälter, die unvorteilhaft

1) O. E. Meyer, Kinet. Theor. d. Gase 2. Aufl. p. 192. 194.



hoch und seitwärts gebogen waren, wurden nach der Mitte zum Eingang in den engeren Hals des Behälters gerichtet. Das Zusammenblasen der Teile erfolgte nach gründlichem Trocknen mit vorgelegtem Phosphorpentoxydrohr. Die Verbindung von Gasbehälter und Siedeapparat wurde statt durch Bleirohr durch eine Glasfeder hergestellt. Statt der alten wurde eine Geißlersche Röhre neuerer Konstruktion angebracht. Im wesentlichen behielt der Apparat seine alte Gestalt. Nur andersartige Verbindungen sind durch Glasrohrverbindung ersetzt, der Siedeapparat ist zur Verminderung der Wärmestrahlung mit Asbest und Watte umwickelt, die ihm benachbarten Glasröhren mit Watte und Stanniol. Alle Hähne wurden mit der bewährten Vaseline-Wachsmischung neu gedichtet. Die an der Rückwand der Manometer im U-Rohr befindlichen Bimssteinstückchen wurden mit etwas Wasser neu getränkt, um einem Verdampfen des Manometerwassers vorzubeugen. Die bei den Versuchen beabsichtigten Druckdifferenzen wurden durch Fixpunkte an den Manometern markiert und diese danach geeicht; die dabei erhaltenen Werte werden an späterer Stelle bei den Versuchsergebnissen aufgeführt. Nachdem der Apparat neu zusammengeblasen war, wobei auch alte, schlechte Glasstücke durch neue ersetzt wurden, wurde er auf seine Dichtigkeit geprüft, was später öfter wiederholt wurde. Mit den Versuchen wurde immer erst begonnen, wenn sich ein hohes Vakuum lange Zeit konstant erhalten hatte, ebenso wurde bei etwa 14 cm Hg-Überdruck ein vorzügliches Dichtverhalten des Apparates beobachtet.

#### Berechnung der Versuche.

Die Berechnung der Reibungskoeffizienten geschah nach der Formel:

$$\eta_{\text{abs.}} = \pi t \cdot g \cdot 13,5957 \left( \Delta p - \frac{\Delta p^3}{2 P_1} \right) \cdot \frac{R^4 \cdot 13,5957 (1 + \alpha T)}{L \cdot 8 \cdot M \cdot (1 + \beta T) (1 + \alpha T^2)} \left( 1 + \frac{4 \zeta}{R} \right).$$

Hierin bedeutet:

$\eta$  den Reibungskoeffizienten in absolutem Maß, wenn die übrigen Größen in cm, g und sec ausgedrückt sind,  $t$  die Dauer des Versuches,

$\Delta p$  die Druckdifferenz an den Enden der Kapillare, in cm Quecksilber gemessen,

$P_1 = P + p_1$ , d. h. den korrigierten Barometerstand vermehrt um den größeren der beiden an den Manometern abgelesenen Überdrucke (in cm Hg),

$g$  die Schwerebeschleunigung für Halle = 981,14,

$R$  den Radius der Kapillare,

$L$  die Länge derselben,

$T$  die Temperatur des Wasserbades des Gasbehälters auf der Seite des höheren Druckes,

$T'$  die Temperatur der Kapillare,

$M$  die das durchgeströmte Gasvolumen bei  $T^0$  ersetzende Quecksilbermasse,

$\alpha$  den Ausdehnungskoeffizienten der Gase, der für Helium und Wasserstoff = 0,003663 gesetzt wurde,

$\beta$  den Ausdehnungskoeffizienten des Quecksilbers = 0,000181,

$\zeta$  den Gleitungskoeffizienten.

Es ist das im wesentlichen dieselbe Formel, die H. Schultze<sup>1)</sup> im Anschluß an O. E. Meyer<sup>2)</sup> entwickelte. Ich habe nur den Faktor, der aus den Druckverhältnissen folgt, in eine für die Rechnung einerseits bequemere, den Einfluß der einzelnen Drucke andererseits klarer darstellende Form gebracht, indem ich den bei Schultze auftretenden Faktor

$$\frac{p_1(2P + p_1) - p_2(2P + p_2)}{2(P + p_1)}$$

setzte

$$\begin{aligned} &= \frac{(P + p_1)^2 - (P + p_2)^2}{2(P + p_1)} = \frac{(P + p_1)^2 - (P + p_1 + p_1 - p_1)^2}{2(P + p_1)} \\ &= \frac{(P + p_1)^2 - (P + p_1)^2 + 2(P + p_1)(p_1 - p_2) - (p_1 - p_2)^2}{2(P + p_1)} \end{aligned}$$

$(p_1 - p_2)$  ist aber die Druckdifferenz an den Enden der Kapillare und  $(P + p_1)$  ist der absolute Druck auf der Seite der Kapillare, von der aus das Gas strömt;

ich setzte daher für  $(p_1 - p_2)$  kürzer  $\Delta p$   
und für  $(P + p_1)$  „  $P_1$

und erhielt so

$$\frac{p_1(2P + p_1) - p_2(2P + p_2)}{2(P + p_1)} = \Delta p - \frac{\Delta p^2}{2P_1}.$$

1) H. Schultze, Ann. d. Phys. 5. p. 154. 1901.

2) O. E. Meyer, Pogg. Ann. 127. p. 263ff. 1866.

Da  $\Delta p$  und  $\Delta p^2$  ohne Rechnung einer kleinen Tabelle, die wegen der nahen Konstanz von  $\Delta p$  während langer Versuchsreihen nur wenige Werte zu umfassen brauchte, entnommen werden konnten, erhielt ich somit eine vorteilhafte Vereinfachung der vorher in jedem Einzelfall nötigen umständlichen Rechnung mit vielzifferigen Zahlen.

Zur Bestimmung der Gleitungskoeffizienten habe ich die von Knudsen<sup>1)</sup> aufgestellte Formel benutzt:

$$\zeta = \frac{8\sqrt{2} \cdot \eta'}{3\sqrt{\pi} \sqrt{\varrho_1 \cdot p}} \cdot \frac{c_1}{c_2}$$

Hierin bedeutet:

$\eta'$  den Reibungskoeffizienten ohne Berücksichtigung der Gleitung bei der Temperatur, für die  $\zeta$  berechnet werden soll,

$\varrho_1$  das spezifische Gewicht des Gases bei dem Druck von 1 Dyne/qcm in bezug auf Wasser und bei der Temperatur  $T''$ ,

$p$  den mittleren Druck in Dynen/qcm,

$c_1/c_2$  eine reine Zahl, die nach Knudsens Versuchen = 0,81 gesetzt werden kann.

Für den mittleren Druck  $p$  in der Kapillare gibt Warburg<sup>2)</sup> die Formel:

$$p = \frac{P_0}{1 + \frac{P_0 - p_0}{P_0}},$$

worin nach unserer Bezeichnung

$$P_0 = P_1, P_0 - p_0 = \Delta p$$

zu setzen sind und noch mit  $13,596 \times 981,14$  zu multiplizieren ist, um zu Dynen/qcm zu kommen.

#### Korrekturen.

Soweit die in der Formel für den Reibungskoeffizienten auftretenden Größen von der Genauigkeit der Messungshilfsmittel, wie Uhr, Wage, Maßstab, Barometer, Thermometer usw., abhängig sind, sind sie

1) Ann. d. Phys. (4) 28. p. 119. 1909.

2) E. Warburg, Pogg. Ann. 159. p. 400. 1876.

in der 4. bedeutsamen Ziffer sicher genau			wodurch der Einfluß auf $\eta$ in der 4. Ziffer wird:	
	bis auf	$\pm 1$ Einh.	ungefähr	$\pm 1$ Einh.
1. in $R$				
2. „ $L$	„ „	$\pm 0,5$ „		$\pm 0,2$ „
3. „ $t$ (2700—900 sec)	„ „	$\pm 1$ „	„ 0,8 bis	$\pm 1,2$ „
4. „ $\Delta p$	„ „	$\pm 0,8$ „	„	$\pm 0,8$ „
5. „ $P_1$	„ „	$\pm 2$ „	„	$\pm 0,0$ „
6. „ $T$	„ „	$\pm 2$ „	„	$\pm 0,1$ „
7. „ $T'$	„ „	$\pm 2$ „	„	$\pm 0,1$ „
8. „ $M$	„ „	$\pm 0,5$ „	„	$\pm 0,5$ „

Da für 3—8 positive und negative Fehler gleich wahrscheinlich sind und die für  $R$  und  $L$  gar nicht sichtbar werden, so müßten die Reibungskoeffizienten derselben Versuchsreihe im allgemeinen mindestens bis auf etwa 2 Einheiten der 4. Ziffer übereinstimmen.

Da die Abweichungen durchschnittlich aber wesentlich erheblicher sind, und ich sie in allen bisher mit dem Apparat angestellten Versuchen in gleichem Maße vorfand, suchte ich nach der Fehlerquelle, um ihr eventuell durch eine Korrektur abzuweichen. Erklärung und Korrekturen wurden leicht gefunden, letztere aber nur bis zu einer gewissen Annäherung wirksam, so daß die Reibungskoeffizienten zwar noch größere Abweichungen behalten, aber der Mittelwert in der 4. Ziffer bis auf wenige Einheiten nunmehr als sichergestellt gelten kann.

Bedingung für die Richtigkeit unserer Resultate war ja, daß das  $M$  in unserer Formel genau die Quecksilbermenge darstellt, die bei der Temperatur  $T$  das gleiche Volumen wie die durchgeströmte Gasmenge bei  $T$  und dem Druck  $P_1$  besitzt. Das ist sicher der Fall, wenn in allen Teilen des Apparates, wo der Druck  $P_1$  herrscht (also die zu wägende Quecksilbermenge in die obere Kugel des Gasbehälters aufsteigt), zu *Beginn* und *Schluß* eines Versuches einerseits die Temperatur, andererseits  $P_1$  (d. h. Überdruck und Barometerstand) genau gleich sind. Während die Versuchsanordnung einen solchen Zustand sehr nahe herstellt und die Temperaturdifferenzen  $\Delta T$  ebenso wie die Druckdifferenzen  $\Delta P$ , wie sie zwischen Anfang und Ende eines Versuches auftreten, so klein sind, daß der Gedanke, sie zu vernachlässigen, nahe lag, zeigen doch die Rechnung und diesbezügliche Experimente, daß die vorliegenden  $\Delta T$  allein solchen Einfluß auf  $M$  und damit auf  $\eta$  ausüben können, daß die größten auftretenden Abweichungen dadurch erklärt werden.

Die Differenz des der Formel für  $\eta$  gerecht werdenden  $M$  und des wirklich ausgewogenen sei  $\Delta M$ ; dann ist dieses die algebraische Summe aller der einzelnen  $\Delta M_1, \Delta M_2 \dots$ , die wir nun feststellen wollen.

Zur Rechnung brauchte ich die Volumina des Apparates rechts und links von der Kapillare und fand durch Messungen<sup>1)</sup>, daß ich genügend genau rechne, wenn ich  $V_R = V_L = 160 \text{ ccm}$  setze.  $V$  stellt dabei das Volumen zu Beginn eines Versuches auf Seite des Druckes  $P_1$  dar. Ist  $P_1$  konstant und nur in der Anfangs- und Endtemperatur eine Differenz  $\Delta T = \pm 1^\circ \text{C}$ , so ist die Abweichung des Quecksilbervolumens gegen das Soll  $= \mp 160 \times 0,003663 \text{ ccm} = \mp 0,58608 \text{ ccm}$ , das heißt  $\Delta M_1 = \pm 0,586 \times 13,6 = \pm 7,97 \text{ g}$ , das würde für den Reibungskoeffizienten eine Änderung für meine Versuche im Minimum von 2,5 Proz., im Maximum aber von 9,1 Proz. bedeuten. Man ersieht sofort, daß selbst bei  $\Delta T = 0,1^\circ$  der Einfluß auf  $M$  nicht unberücksichtigt bleiben darf, und daß bei Temperaturmessungen auch außerhalb des Kapillarenbades Thermometer mit direkter Angabe der Zehntelgrade und Schätzbarkeit der Hundertstelgrade benutzt werden müssen. Unschädlich kann dieser Einfluß durch eine möglichst lange Versuchsreihe nicht gemacht werden, da die Zimmertemperatur, unter deren Einwirkung  $\Delta T$  entsteht, wie meine und die früheren Beispiele zeigen, im Laufe mehrerer Versuche fast regelmäßig ansteigt und während der Nacht erst, wo Versuche nicht stattfinden, rückläufig ihren tiefsten Stand wieder erreicht. Erklärungen dafür liegen auf der Hand.

Wegen der Länge der Versuche ist es auch durch die besten Wärmeisolationshüllen am Apparat nicht möglich,  $\Delta T$  mit Sicherheit so zum Verschwinden zu bringen, daß  $\eta$  genügend gesichert ist; es ist also besser,  $\Delta T$  zu messen und eine Korrektion  $\Delta M$  einzuführen. Wären alle betroffenen Apparateile in einem gemeinsamen Temperaturbade, so ließe sich  $\Delta T$  unmittelbar bestimmen und ein dadurch bedingtes  $\Delta M$  mit großer Genauigkeit aufstellen. Ein solches Bad läßt aber der Umfang und die notwendig weite Verzweigung der Apparateile nicht zu, so daß ich mich mit einer Korrektion,

1) Näherungsweise direkte Ausmessung der Glasteile, Messung des den Apparat füllenden Gasvolumens und Druckmessungen (Näheres darüber würde hier zu weit führen).

die teils nur große Annäherung verspricht, begnügen mußte. Für jede Apparahälfte wurden zwei Korrekturen ermittelt, die erste berücksichtigt die Temperaturveränderung  $\Delta T_1$  des Wasserbades der Gasbehälter und gibt ein genaues  $\Delta M_1$ , die zweite die mittlere Temperaturänderung  $\Delta T_2$  aller übrigen in Betracht kommenden Teile und gibt  $\Delta M_2$  nur angenähert. Zur Bestimmung von  $\Delta M_1$  wurde das Quecksilber in den Gasbehältern bis scharf an den Kontakt gebracht, so daß bei leichter Erschütterung die Glocke ertönte, die Temperatur der Bäder (nahe Zimmertemperatur) und der Manometerstand beiderseitig abgelesen und darauf die Temperatur schnell durch Zutun von geschabtem Eis auf etwa  $0^\circ$  erniedrigt. Hierbei sank der Manometerstand wegen der durch Abkühlung eines Teilvolumens um  $\Delta T_1$  erfolgten Gaskontraktion; wurde aber sofort wieder auf seinen früheren Stand gebracht durch Heben des Quecksilbers über den Kontakt in den oberen Gasbehälter. Die zum Ausgleich erforderliche Quecksilbermenge konnte dann abgezapft und gewogen werden. Aus mehreren solchen Versuchen fand sich in guter Übereinstimmung, daß die Korrektur auf beiden Seiten gleichlautend für  $\Delta T_1 = \pm 1^\circ \text{C}$ :  $\Delta M_1 = \pm 3 \text{ g}$  zu setzen ist. Das danach theoretisch nötige Volumen von 60 ccm ergab sich in der Tat aus einfachen Messungen an den Glasteilen des Bades. Für die übrigen Apparateile ist ein einheitliches  $\Delta T$  nicht vorhanden, da diese den Zimmertemperaturschwankungen in verschiedenem Maße ausgesetzt sind, je nach der Lage und dem Grade der durch Umwickelungen und Einpackungen (die weiteren Manometergefäße in Holzsägespäne) erreichten Wärmeisolation. Deshalb bestimmte ich ein  $\Delta M_2$  so, daß ich ein  $\Delta T_2$  der Zimmertemperatur 30 Minuten, d. h. die mittlere Dauer der späteren Versuche auf den Apparat mit Ausnahme der durch  $\Delta M_1$  bereits erledigten Teile, die durch schmelzenden Schnee auf  $0^\circ$  erhalten wurden, einwirken ließ. Dabei kühlte ich die Zimmertemperatur durch Öffnen der Fenster im Winter von etwa  $20^\circ$  auf etwa  $10^\circ$  ab. Im übrigen wurde wie bei  $\Delta M_1$  verfahren. Auch hier zeigte sich bei mehreren Versuchen sehr gute Übereinstimmung und für die linke Apparahälfte dieselbe Korrektur wie für die rechte; nämlich

$$\text{für } \Delta T_2 = \pm 1^\circ \text{C: } \Delta M_2 = \pm 2 \text{ g.}$$

Man sieht die Größe der Wärmeisolation; denn ohne diese

hätte die Korrektion dem Restvolumen von 100 cem entsprechend bei voller Einwirkung von  $\Delta T_2$  5 g werden müssen.

Ein  $\Delta M$  entsteht ferner durch Druckänderungen innerhalb des Apparates, die durch Barometerstandsänderungen oder Inkonzanz des Überdruckes eintreten können. Bei gegebenem  $\Delta P$  ist hier genaue Rechnung möglich. Bei dem Barometerstand von 760 mm und dem Überdruck von 130 mm sei zwischen Anfangs- und Endstellung des Barometers die Differenz:

$$\Delta P = \pm 0,1 \text{ mm,}$$

dann ist

$$\Delta M_3 = \mp \frac{160 \times 13,6}{7600 + 1300} = \mp 0,24 \text{ g.}$$

Die Barometerbewegung erwies sich bei meinen Versuchen so gering, daß  $\Delta M_3$  nur in seltenen Fällen von Bedeutung wurde.

Der Vollständigkeit wegen sei noch ein, wenn auch sehr kleines  $\Delta M$  angeführt, das durch eine Änderung der Temperatur der Manometerflüssigkeit entsteht. Da das Ende der Wassersäule an einem bestimmten Punkte der Skala festgehalten wird, so macht jede Temperaturänderung eine kleine Volumenänderung im Innern des Apparates aus, die sich an  $M$  ausgleicht. Nehmen wir die Manometerflüssigkeit genau genug = 100 cem, dann ist bei einem  $\Delta T = \pm 1^\circ \text{C}$  (was aber niemals erreicht wird)  $\Delta M_2' = 100 \times 0,000181 \times 13,6 = 0,25 \text{ g}$ . Ich schreibe  $\Delta M_2'$ , weil diese Korrektion wie auch die folgende bereits in  $\Delta M_2$  enthalten ist, bei dessen Bestimmung ja auch die Manometerflüssigkeit der Einwirkung des Temperaturabfalles ausgesetzt war. Für  $\Delta T = \pm 1^\circ$  findet man eine Überdruckänderung von  $\mp 0,004 \text{ cm Hg}$  und damit ein  $\Delta M_2'' = \pm 0,1 \text{ g}$ .

Nunmehr können wir dem in der Formel für  $\eta$  theoretisch geforderten  $M$  genügend nahe kommen, indem wir, wenn  $M_1$  das gewogene Quecksilber ist, setzen:

$$M = M_1 + \Delta M_1 + \Delta M_2 + \Delta M_3.$$

Zwei Voraussetzungen für die Richtigkeit von  $M$  sind noch wichtig:

1. Es muß die emporgestiegene Quecksilbermenge auch genau abgezapft werden. Das richtige Quantum erhalten wir aber nur, wenn das Quecksilber beim Erreichen wie beim



Verlassen des Kontaktes denselben Meniskus hat. Nun ist dieser aber beim Ansteigen stark gewölbt, beim Sinken bedeutend abgeflacht. Es zeigte sich, daß die Klingel, nachdem sie bereits infolge der Trennung des Quecksilberniveaus vom Platinkontakt verstummt war, nach einigen Augenblicken wieder ertönte und noch 4—5 Hg-Tropfen abgelassen werden mußten, damit das Klingeln endgültig aufhörte. Es gelang, das Quecksilber auf etwa 1 Tropfen genau abzulassen, indem ich durch vorsichtiges Klopfen an den Behältern eine möglichst starke Wölbung des Meniskus hervorrief und erst aufhörte, Hg-Tropfen aufzufangen, wenn die Glocke ruhig blieb. Daß man nicht zu weit gegangen ist, sieht man daran, daß bei leichten Erschütterungen Fünkchen überspringen. Der übrigbleibende Fehler wird im allgemeinen 0,2 g nicht übersteigen.

2. Es muß die Manometereinstellung zu Anfang und Ende eines Versuches scharf dieselbe sein. Zwischen Anfangs- und Endstellung sei  $\Delta W = \pm 1$  mm, so wird  $\Delta M_4 = \pm 0,5 \text{ g}^1$ . Da man am Schluß eines Versuches die Manometerregulierung abbrechen muß, um im gegebenen Zeitmoment den Apparat abzustellen, so kommen namentlich bei Gasen mit so hoher Strömungsgeschwindigkeit wie beim Wasserstoff  $\Delta W$  bis zu 1 mm leicht vor, sind aber unschädlich, da sie sich sehr genau berücksichtigen lassen. Die Anfangsstellung konnte man ja scharf im Auge haben und notieren, während man die Endstellung kurz nach Schluß des Versuches sehr genau ablesen kann. Ich habe  $\Delta M_4$ , wo nötig, gleich bei der Wägung des Quecksilbers zugefügt.

Wenn trotz aller Korrekturen noch immer größere Abweichungen auftreten, so fand ich beim Vergleich der korrigierten Werte mit den unkorrigierten doch durchschnittlich eine bedeutende Verbesserung. Die noch vorhandenen Schwankungen finden ihre Erklärung darin, daß  $\Delta M_2$ , dem ein verhältnismäßig großes Volumen (100 ccm) zugeordnet ist, nur einen Mittelwert darstellt, aber so, daß wir konstante Fehler von Bedeutung nunmehr nicht zu befürchten brauchen.

1) Anm.: Konnte leicht gemessen werden. Das Sinken der Wassersäule um 122,65 cm gab ein gleichzeitiges Sinken des Quecksilbers im Gasbehälter von etwa 598 g; daher für 1 mm  $598 : 1226,5 = \text{rund } 0,5 \text{ g}$ .

**Herstellung der Gase und der Gasgemische.**

Zunächst stand mir bereits früher im Physikalischen Institut hier hergestelltes *Helium*, das unter Überdruck in einer Pipette nach Salet aufbewahrt war, zur Verfügung. Leichte Verunreinigungen wurden nach dem Verfahren von Gehlhoff<sup>1)</sup> in einer Kaliumzelle beseitigt. Da ich dabei im wesentlichen wie Arnold<sup>2)</sup> verfuhr, sei auf dessen Darstellung verwiesen. Das Helium zeigte dann bei spektralanalytischer Untersuchung vollkommene Reinheit.

Nachdem ich mit diesem Helium Reibungsversuche angestellt hatte, wozu bei einer speziell beabsichtigten kleinen Druckdifferenz der etwas knappe Gasvorrat gerade ausreichte, mußte ich, um höhere Druckdifferenzen anwenden zu können, gleich einen höheren Prozentsatz Wasserstoff zugeben; es ist diese meine erste Mischung später dem Mischungsverhältnis entsprechend als III. Mischung aufgeführt. Als danach ein Teil des Gases durch Bruch einer Röhre verunreinigt wurde, entschloß ich mich, noch eine größere Menge Helium zu beschaffen, damit auch Mischungen mit geringerer Beimengung von Wasserstoff untersucht werden könnten. Ich bezog etwa 500 ccm Rohhelium durch die Glasinstrumentenfabrik F. O. R. Götze, Leipzig. Das Gas war zunächst so unrein, daß im Spektrum die Heliumlinien fast ganz verschwanden. Da die Verunreinigungen meist aus Stickstoff und Wasserstoff bestanden, wurde wiederum die Kaliumzelle zur Reinigung benutzt, wobei die frühere, schon sehr verbrauchte durch eine neue ersetzt werden mußte. In diesem Falle genügte die Wirkung der Kaliumzelle nicht; es zeigte sich, daß Edelgase, die sie ja nicht beseitigen kann, dem Helium noch beigemischt waren, und zwar Argon und ganz wenig Neon. Ein Reibungsversuch, den ich mit dem Gase anstellte, ließ im Hinblick auf die von Tänzler<sup>3)</sup> bei Mischungen zwischen Argon und Helium erhaltenen Ergebnisse etwa 2 Proz. Argon darin vermuten. Auch die noch vorhandenen Beimengungen zu entfernen, gelang durch Absorption mit stark abgekühlter Holzkohle, deren Eigenschaft, verschiedene Gase verschieden stark zu absorbieren, dabei zustatten kam. Wie gut sich dieses

1) G. Gehlhoff, Ber. d. Deutsch. physik. Gesellsch. p. 271. 1911.

2) W. Arnold, Inaug.-Diss. Halle a. S. p. 12. 13. 1913.

3) P. Tänzler, Inaug.-Diss. Halle a. S. p. 29 u. Taf. II. 1906.

Verfahren dazu eignet, gerade Helium von Argon zu trennen, ersieht man aus den von Dewar<sup>1)</sup> unter anderen angegebenen Zahlenwerten für die Größe der Okklusion. Danach okkludiert 1 cem frisch ausgeglühte Holzkohle:

bei 0° nur 2 cem Helium, aber 12 cem Argon  
 „ - 185° „ 15 „ „ „ 175 „ „

Es wurde die in der Fig. 2 dargestellte Vorrichtung benutzt. In dem etwa 100 cem großen Behälter V kann man Quecksilber mittels der kummunizierenden Füllkugel F heben und senken. V steht in Verbindung durch Hahn 1 mit dem Kohlebehälter K, der etwa 30 cem Kohle aus Kokosnußschale enthält, durch Hahn 2 mit den Luftpumpen G und T (es waren Gäde- und Töplerpumpe angeschlossen), durch den Doppelweghahn 3 einerseits 3' mit der Helumpipette und dem Spektralrohr (deren Zuleitungen noch durch den Doppelweghahn 4 getrennt sind), andererseits 3'' mit dem zum Auf- fangen und Messen kleiner Gas- mengen geeigneten, graduierten Behälter M.

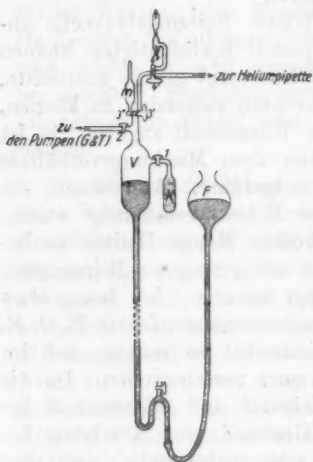


Fig. 2.

Zunächst wurde unter Ausglühen der Kohle mit dem Bunsenbrenner der ganze Apparat bei verschlossener Pipette mit der Gädepumpe (unterstützt durch die Töplerpumpe) gründlich evakuiert. Dies wurde an 2 Tagen etwa 10 Stunden fortgesetzt, da erst dann die von der Kohle freigegebenen Gasreste verschwindend klein wurden. Danach wurde 1 ab- geschlossen und nun schnell mit den genannten Pumpen ein so hohes Vakuum erreicht, daß im Spektralrohr keine Ent- ladungen mehr durchgingen. Zugleich wurde die Kohle bis

1) J. Dewar, Sur l'occlusion des gaz par le charbon de bois aux basses températures et sur le dégagement de chaleur qui l'accompagne. Ann. d. chim. et de phys. (8) 3. p. 5. 1904.

auf etwa  $-186^{\circ}$  abgekühlt, indem ein Weinhold'sches Gefäß mit flüssiger Luft so unter *K* gestellt wurde, daß *K* ganz in die flüssige Luft eintauchte. Jetzt wurde das Gas aus der Heliumpipette hereingelassen (2, 3'', 4'' zu, 4', 3' und 1 auf). Ein kurzes Aufzischen der flüssigen Luft bezeichnete die heftige Absorptionstätigkeit der dadurch erhitzten Kohle. Das Gas wurde zunächst etwa 1 Stunde der Kohle ausgesetzt, wobei es, um alle Teile genügend mit ihr in Berührung zu bringen, öfters in die Gaspipette zurückgedrückt und wieder ausgesogen wurde. Danach wurde es vollständig in die Pipette zurückgebracht, wobei ich es unter entsprechender Regulierung der Hähne wie mit einer Quecksilberpumpe durch Heben und Senken der Füllkugel aus *K* abpumpen konnte. Danach wurde die flüssige Luft weggenommen und die Kohle allmählich wieder bis zum Glühen erwärmt (vorher 3' zu). Das dabei aus *K* in *V* überströmende Gas erwies sich im Spektralrohr als reines Argon und wurde in *M* gebracht. Es waren etwa 4,5 ccm. Diesen ganzen Reinigungsprozeß, beginnend mit dem Ausglühen und Auspumpen der Holzkohle, wiederholte ich 4mal; das dabei gewonnene Argon verminderte sich rasch ( $2\frac{1}{2}$  ccm,  $\frac{3}{4}$  ccm,  $\frac{1}{4}$  ccm, 0,0 ccm). Beim letzten Mal gab die Kohle kein Argon mehr ab, das Quecksilber schlug hart gegen den Hahn 3. Die Erwartung nach dem erwähnten Reibungsversuch mit dem unreinen Gase, daß dem Helium 2 Proz. Argon beigemischt sei, bestätigte sich also völlig; denn die gesamte Gasmenge betrug etwa 400 ccm, das ausgeschiedene Argon 8 ccm.

Der Reinigungsprozeß wurde nun noch ein fünftes Mal wiederholt, um die wenn auch geringfügige Neonbeimischung unschädlich zu machen. Um das zu erreichen, mußte ich zugleich einen Teil Helium opfern, was bei dem reichlichen Gasvorrat geschehen konnte. Neon wird nämlich ähnlich wie Wasserstoff bei einem etwas höheren Druck ebenfalls bei tiefer Temperatur von Kohle absorbiert, wird aber, wenn der Druck nur noch wenige Millimeter beträgt, wieder freigegeben; daher zeigte sich auch erst, wenn die letzten Heliumreste aus *K* abgepumpt wurden, bei der spektroskopischen Betrachtung dieser Gasteile deutlich Neon beigemischt. Demgemäß ließ ich, nachdem der Hauptteil des Gases noch unter genügendem Druck in die Pipette geschafft war, den mit Neon

verunreinigten Rest, bei Atmosphärendruck etwa 20 ccm, entweichen. Die spektralanalytische Untersuchung des gewonnenen Gases zeigte, daß ich Helium von vorzüglicher Reinheit erhalten hatte, was auch durch die gute Übereinstimmung der Reibungsversuche bestätigt wurde, die ich früher mit dem ersten Helium und nun mit dem neu gewonnenen anstellte.

Der *Wasserstoff* wurde durch Elektrolyse aus verdünnter Schwefelsäure hergestellt. Ich verfuhr dabei wie E. Völker<sup>1)</sup>, den ich daher ziemlich wörtlich anführe:

„Der Wasserzersetzungsapparat hatte die Gestalt eines U-Rohres, dessen Schenkel durch ein Diaphragma aus Ton getrennt waren. Dieses war mit Siegelack eingekittet, und außen befand sich noch eine Dichtung aus Klebwachs, die während des Entwicklungsvorganges mit Eis gekühlt wurde. Das Diaphragma verhinderte eine Diffusion der entstehenden Gase und gestattete bei Druckdifferenzen in den beiden Schenkeln nur ein langsames Nachgeben der Flüssigkeit. Als Zersetzungsflüssigkeit wurde eine etwa 10prozentige Schwefelsäure genommen. Der Strom wurde von Akkumulatoren der Institutsbatterie geliefert.“ Der entwickelte Wasserstoff wurde durch ein U-Rohr, welches mit konzentrierter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthielt, und durch eine mit Phosphorpentoxyd gefüllte Röhre zum Trocknen geleitet. „Sämtliche Teile waren zusammengeblasen.“ Das verlängerte Ende der Trockenröhre tauchte in Form eines Gasentbindungsrohres in eine Quecksilberwanne. Um die Luft aus dem System zu vertreiben, wurde es ungefähr 10 Stunden mit Wasserstoff gespült; danach konnte ich reinen Wasserstoff auffangen.

Die Reinheit des Wasserstoffs wurde durch Analysen mit dem Hempelschen Apparat<sup>2)</sup> und durch spektralanalytische Untersuchung erwiesen. Eine weitere Gewähr dafür bot die gute Übereinstimmung des ermittelten Reibungskoeffizienten mit dem für Wasserstoff bereits bekannten.

Um die Mischungen herzustellen, bediente ich mich der in Fig. 3 dargestellten Mischpipette, die durch Glasröhren in Verbindung steht:

1) E. Völker, Inaug.-Diss. Halle a. S. p. 8. 9. 1910.

2) W. Hempel, Gasanalytische Methoden p. 133 u. 157. 1900.

1. durch Hahn 2 und 3 mit dem Reibungsapparat<sup>1)</sup> und der Luftpumpe,
2. durch 5'' mit der Helumpipette,
3. durch 5' und 6' mit der Wasserstoffpipette,

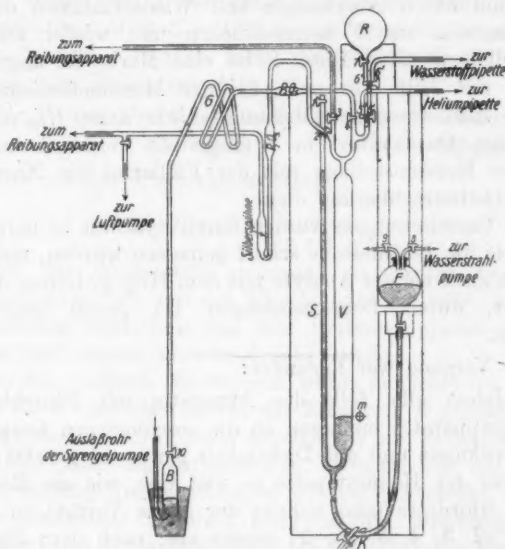


Fig. 3.

4. durch 4 mit der über das Auslaßrohr der Sprengelpumpe gesetzten, aber wegen der großen Glasfeder *G* auch leicht davon abhebbaren Bürette *B*, und
5. durch 5' und 6'' mit dem Reservoir *R*, in das die überschüssig werdenden Gase geleitet wurden.

Die Füllkugel *F* ist durch einen Gummistopfen luftdicht abgeschlossen, durch den hindurch die Enden zweier Glasröhren in das Innere von *F* führen und es durch Hahn 9 mit der Außenluft, durch 8 mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung setzen können. Diese Vorrichtung ermöglicht es, die

1) 2 Zuleitungen zum Apparat: eine enge, möglichst kurze, um beim Einlassen des Gases keine zu große Menge in der Verbindung zu behalten, eine weitere, um bequem evakuieren zu können.

Quecksilbersäule in  $V$ , auch wenn dieses evakuiert ist, beliebig herabzusenken, indem  $F$  in tiefer Stellung selbst mit der Wasserstrahlpumpe genügenden Unterdruck erhält; beim Mischen kann man die Füllkugel in mittlerer Höhe stehen lassen und durch Auspumpen und Wiedereinlassen der Luft in  $F$  das Gas aus  $V$  herausdrücken und wieder ansaugen. Neben dem weiteren Rohr  $V$  ist eine Marke  $M$  angebracht, auf die mit Hilfe des auch bei der Manometereichung benutzten Kathetometers (Messungsschärfe nahe  $\frac{1}{100}$  mm) die Kuppe des Quecksilbers in  $V$  eingestellt werden kann, wozu nach der Rohreinstellung mit der Füllkugel die Klemme  $K$  mit Schraubenregulierung dient.

Die Gasmischungen wurden durch Synthese so hergestellt, daß dabei die Bestandteile scharf gemessen wurden, und zwar, wie es ja auch bei der Analyse mit dem Hempelschen Apparat geschieht, durch Druckmessungen bei genau konstantem Volumen.

Der Vorgang war folgender:

Nachdem alle Teile des Apparates mit Einschluß des Reibungsapparates bis heran an die geschlossenen Gaspipetten scharf evakuiert und auf Dichtigkeit genügend geprüft waren, wurde aus der Helumpipette so viel Gas, wie ein Reibungsversuch erforderte (also nahezu der ganze Vorrat), in  $V$  eingelassen (2, 3, 4, 5' zu, 5'' zuerst auf, nach dem Einlassen ebenfalls zu). Dann wurde das Quecksilber in  $V$  scharf auf die Marke  $M$  eingestellt, die Höhendifferenz =  $P$  gegen die Hg-Kuppe in  $S$ , über der ebenfalls hohes Vakuum herrschte, gemessen und die Temperatur (auf  $\frac{1}{100}^{\circ}\text{C}$ ) abgelesen. Die Einstellung auf die Quecksilberkuppen, hinter die weißes Papier gesteckt war, war sehr scharf möglich; mehrere Messungen mit erneuter Einstellung auch des Quecksilbers auf  $M$  stimmten bis auf wenige hundertstel Millimeter überein. Darauf wurde das Helium (3 auf) in den Reibungsapparat gedrückt und zwar bei entsprechender Handhabung der Füllkugel und des Hahnes 3 so vollständig, daß dabei in  $V$  wieder Vakuum hergestellt wurde. Es sei erwähnt, daß, wenn  $V$  evakuiert war, der Meniskus in  $S$  um etwa 0,060 cm tiefer stand als der in  $V$  wegen der ungleichen Depression des Quecksilbers in den verschiedenen weiten Röhren. Diese Differenz wurde vor und nach jeder Druckmessung kontrolliert und dann bei dieser



durch Addition zu dem gemessenen Höhenunterschied in Rechnung gesetzt.

Nun wurde aus der Wasserstoffpipette (6', 5' auf, alles andere zu) eine kleine Gasmenge in  $V$  eingeleitet. Um etwa 4 Proz. Wasserstoff in Mischung I zu haben, mußte die Höhe der Säule über  $M$  in  $S = 4/96 P$  sein, was ich ungefähr einrichten konnte. Danach fand die genaue Einstellung und Messung (alle Hähne zu) statt.

War  $D_1$  der Druck,  $t_1$  die Temperatur für Helium und  $D_2$  „ „ „  $t_2$  „ „ „ „ Wasserstoff, so erhielt ich das Mischungsverhältnis:

$$\text{He} : H = D_1 : \frac{D_2}{1 + \alpha(t_2 - t_1)}.$$

War der Wasserstoff gemessen, so wurden beide Gase lange und gründlich mit der Mischpipette gemischt, indem die Gasmischung wiederholt aus dem Reibungsapparat in  $V$  angesogen und wieder zurückgedrückt wurde.

Bei den weiteren Mischungen wurde zunächst die Heliumpipette ihres Gasrestes, der in das Reservoir  $R$  geleitet wurde, entledigt und evakuiert, um danach die im Reibungsapparat befindliche Mischung aufzunehmen. Hierauf war der Verlauf der Herstellung der Mischungen wie bei der ersten, nur daß an die Stelle des Heliums jetzt bei der Mischung II die Mischung I trat und entsprechend bei den folgenden Mischungen immer die vorhergehende. Wenn ich dann nach der angeführten Formel rechnete, erhielt ich das Verhältnis der von der vorhergehenden Mischung weiter benutzten Gasmenge  $M$  zu der neu hinzugefügten Wasserstoffmenge. Es sei dabei

$$M : H = d_1' : d_2'$$

erhalten.

War das Mischungsverhältnis in der vorhergehenden Mischung, z. B. Mischung I,

$$\text{He} : H = d_1 : d_2,$$

so wurde es nun in der darauffolgenden, also Mischung II:

$$\text{He} : H = d_1' - d_1' \frac{d_2}{d_1 + d_2} : d_2' + d_1' \frac{d_2}{d_1 + d_2}.$$

Mit peinlicher Sorgfalt wurden nacheinander die Mischungen I, II, IV, V, VI und VII, wie beschrieben,

synthetisch hergestellt und gemessen. Die Mischung III war vorher bereits aus dem ersten Helium gewonnen. Ihr Mischungsverhältnis wurde nur durch Analyse bestimmt mit dem Hempelschen Apparat<sup>1)</sup>, mit dem außerdem zur Kontrolle auch die Mischungen V, VI und VII analysiert wurden. Das Ergebnis erwies die Zuverlässigkeit der Synthesen und die Reinheit der Gase bis zur letzten Mischung.<sup>2)</sup>

Das den Analysen dienende Gas wurde aus der Bürette *B* entnommen, in die es von *V* aus durch 4 oder auch durch das Auslaßrohr der Sprengelpumpe gebracht werden konnte. Durch *B* konnten auch — und das war namentlich bei reinem Helium, solange es knapp war, wertvoll — kleine Gasreste beim Auspumpen des Apparates wiedergewonnen und durch *V* nach beliebiger Stelle, z. B. in die Helumpipette oder nach *R*, überführt werden.

Die erhaltenen Mischungszahlen sind bei den einzelnen Versuchsreihen aufgeführt, und zwar bedeuten sie dort in Volumenprozenten den Anteil jedes Gases an der Gesamt-mischung.

#### Vorversuche mit Luft.

Um zu erkunden, ob der Apparat mit der neuen Kapillare brauchbare Resultate lieferte, wurden zunächst Versuche mit Luft angestellt. Die verwendete Luft war rein, trocken und von Kohlensäure befreit, denn sie war durch ein Bleirohr dem Garten des Instituts entnommen und durch Kalilauge, konzentrierte Schwefelsäure und ein Phosphorpentoxydrohr äußerst langsam in den Reibungsapparat geleitet, der vorher sorgsam getrocknet und evakuiert war.

Die Bedeutung der in der folgenden Zusammenstellung auftretenden Werte ist bei den Formeln für den Reibungskoeffizienten und die Gleitung angegeben im Kapitel: Berechnung der Versuche. Daneben findet man noch  $\Delta T_2$  und  $G$ ;  $\Delta T_2$  bedeutet, wie schon bei den Korrekturen besprochen, die Differenz der Zimmertemperaturen zwischen Anfang und

---

1) W. Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl., Braunschweig 1900.

2) Mischung VII bestand auf Grund der Synthese aus 18,807 Proz. He und 81,193 Proz. H; auf Grund der Analyse aus 18,885 Proz. He und 81,115 Proz. H.

Ende eines Versuches. Da mit steigendem  $\Delta T_2$  die Unsicherheit der Resultate zunimmt, habe ich die Mittelbildungen nach Gewichten  $G$  vollzogen und dabei

für  $\Delta T_2$  von  $0^\circ$  bis  $0,15^\circ \text{C}$  . . . .  $G = 3$ ,

„  $\Delta T_2$  „  $0,15^\circ$  „  $0,50^\circ \text{C}$  . . . .  $G = 2$ ,

„  $\Delta T_2$  „  $0,50^\circ$  und höher . . . .  $G = 1$

gesetzt.

Vor jedem Versuch ist die Strömungsrichtung des Gases durch die Kapillare von rechts nach links durch  $r$ , von links nach rechts durch  $l$  angegeben.

$\Delta p = 10 \text{ cm Hg.}$

	$T'$	$T$	$\Delta p$	$P_1$	$P$	$t$	$M$	$\Delta T_2$	$G$	$\eta' \times 10^7$
1. $l$	22,06	21,80	10,056	88,543	75,22	2700	256,30	+0,80	1	1825,2
2. $l$	21,60	21,00	10,046	88,725	75,40	2700	257,55	+0,90	1	1813,4
3. $l$	21,64	21,27	10,046	88,735	75,41	2700	256,25	+0,60	1	1823,6
4. $r$	18,88	18,05	10,048	88,913	75,58	2700	259,53	+0,60	1	1798,8
5. $r$	18,87	18,20	10,048	88,273	74,94	2700	258,78	+1,30	1	1804,5
6. $l$	18,93	18,28	10,048	88,333	75,00	2700	258,20	+1,40	1	1808,8
Mittel:	20,31		10,049	88,587						1812,4

$\Delta p = 5 \text{ cm Hg.}$

1. $l$	19,35	19,15	5,014	83,371	75,07	2700	132,85	+0,40	2	1806,4
2. $r$	19,55	19,46	5,033	83,390	75,07	2700	133,36	+0,20	2	1804,4
3. $r$	19,16	18,64	5,033	83,492	75,17	2400	118,31	+1,10	1	1807,9
4. $l$	19,20	18,79	5,014	83,443	75,14	2400	117,90	+0,50	1	1808,1
Mittel:	19,36		5,024	83,410						1806,3

	Zur Gleitung bei $20,30^\circ \text{C}$
$\varrho_1$	$11,876 \times 10^{-10}$
$p$	1061300 Dynen/cm <sup>2</sup>
$\zeta$	$0,08543 \times 10^{-4}$
$R$	0,0060483 cm
$4\zeta\eta'$	$10,24 \times 10^{-7}$
$R$	
$\eta_{20,31}$	$1822,6 \times 10^{-7}$

	Zur Gleitung bei $19,36^\circ \text{C}$
$\varrho_1$	$11,913 \times 10^{-10}$
$p$	1049500 Dynen/cm <sup>2</sup>
$\zeta$	$0,08594 \times 10^{-4}$
$R$	0,0060483 cm
$4\zeta\eta'$	$10,27 \times 10^{-7}$
$R$	
$\eta_{19,36}$	$1816,6 \times 10^{-7}$

Nimmt man aus beiden Werten für  $\eta$  das Mittel, so ist  $\eta_{19,83} = 1819,6 \times 10^{-7}$  und nach Sutherland mit  $C = 119$  umgerechnet:

$$\eta_0 = 1722,1 \times 10^{-7}.$$

H. Vogel<sup>1)</sup> hat kürzlich aus nahezu allen bisher für Luft nach den verschiedensten Methoden bestimmten Reibungskoeffizienten den wahrscheinlichsten zu bestimmen gesucht und fand:

$$\eta_0 = 1724 \times 10^{-7}.$$

Da er bei seiner Mittelbildung einige Ergebnisse aus Transpirationsversuchen, bei denen das unter Korrekturen besprochene  $\Delta M$  vernachlässigt war, sicher etwas zu groß angenommen hat, so würde bei Einführung der korrigierten Werte sein  $\eta_0$  noch etwas kleiner werden. Demnach dürfte der von mir für Luft bestimmte Reibungskoeffizient zurzeit der wahrscheinlichste sein. Näher darauf einzugehen, würde nicht dem Zwecke dieser Arbeit entsprechen. Für den Apparat und die neue Kapillare aber ist nun die Brauchbarkeit genügend gewährleistet.

#### Versuche mit reinem Helium und reinem Wasserstoff.

Helium habe ich zunächst wie die Luft für Zimmertemperatur bei zwei wesentlich verschiedenen Druckdifferenzen untersucht, danach nur bei kleinerem  $\Delta p$  für 0° und 100° C.

$\Delta p = 5 \text{ cm Hg.}$		Helium, rein.		$\Delta p = 12,8 \text{ cm Hg.}$	
$\varrho_1$	$1,6654 \times 10^{-10}$			$\varrho_1$	$1,6642 \times 10^{-10}$
$p$	1061700 Dynen/cm <sup>2</sup>			$p$	1031800 Dynen/cm <sup>2</sup>
$\zeta$	$0,24178 \times 10^{-4}$			$\zeta$	$0,24895 \times 10^{-4}$
$R$	0,0060481 cm			$R$	0,0060521 cm
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$30,74 \times 10^{-7}$			$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$31,64 \times 10^{-7}$
$\eta_{13,27}$	<b>1952,9</b> $\times 10^{-7}$				
			Mittel:	$\eta_{13,48}$	<b>1954,4</b> $\times 10^{-7}$
				$\eta_{13,37}$	<b>1953,6</b> $\times 10^{-7}$

Siehe auch folgende Tabelle p. 825.

Danach ist:

$$\eta_0 = \mathbf{1892,5} \times 10^{-7}, \eta_{15} = \mathbf{1961,1} \times 10^{-7}, \eta_{100} = \mathbf{2340,8} \times 10^{-7}.$$

Zum Vergleich seien Schierlohs<sup>2)</sup> Versuchsergebnisse (Schultzes<sup>4)</sup> Helium war nicht ganz rein), auf die entsprechenden Temperaturen umgerechnet, angegeben:

$$\eta_{15} = 1962 \times 10^{-7}, \eta_{100} = 2338 \times 10^{-7}.$$

1) H. Vogel, Inaug.-Diss. Berlin 1914. p. 38.

2) Nach Millikan  $\eta_0 = 1711 \times 10^{-7}$ ; Schultze  $\eta_0 = 1737 \times 10^{-7}$ .

3) F. Schierloh, Inaug.-Diss. Halle a. S. p. 28. 1908.

4) H. Schultze, Ann. d. Phys. 6. p. 309. 1901.

$$T' = 0^{\circ} \text{ C.}$$

	$T'$	$T$	$\Delta p$	$P_1$	$P$	$t$	$M$	$\Delta T_2$	$G$	$\eta' \times 10^7$
1. $l$	0	14,20	5,017	84,407	76,09	2700	135,80	+0,50	1	1863,1
2. $r$	0	14,45	5,036	84,395	76,06	2700	136,21	+0,30	2	1865,9
3. $r$	0	13,90	5,036	84,095	75,76	2700	136,09	+0,10	3	1863,8
4. $l$	0	14,05	5,017	84,036	75,72	2700	135,70	+0,70	1	1863,2
Mittel:	0		5,031	84,217						1864,2

$$T' = 100^{\circ} \text{ C.}$$

1. $r$	100,05	13,69	5,035	84,480	76,15	2700	81,27	+1,42	1	2285,8
2. $l$	100,05	14,40	5,016	84,461	76,15	2700	81,02	+0,61	1	2290,3
3. $l$	100,05	14,80	5,015	84,428	76,12	2700	80,87	+0,60	1	2298,3
Mittel:	100,05		5,022	84,456						2291,3

$\varrho_1$	$1,7469 \times 10^{-10}$	$\varrho_1$	$1,2783 \times 10^{-10}$
$p$	1060100 Dynen/cm <sup>2</sup>	$p$	1063400 Dynen/cm <sup>2</sup>
$\zeta$	$0,22936 \times 10^{-4}$	$\zeta$	$0,32845 \times 10^{-4}$
$R$	0,0060473 cm	$R$	0,0060521 cm
$4\zeta\eta'$	$28,27 \times 10^{-7}$	$4\zeta\eta'$	$49,74 \times 10^{-7}$
$R$		$R$	
$\eta_0$	$1892,5 \times 10^{-7}$	$\eta_{100,05}$	$2341,0 \times 10^{-7}$

Daß Schierlohs Resultate trotz der Vernachlässigung von  $\Delta M$  so gut erscheinen, liegt bei Zimmertemperatur an den günstigen Versuchsbedingungen (wodurch  $\Delta M$  verschwindend klein wird), bei Siedetemperatur aber an der Kompensation zweier Mängel, indem die wesentlich zu klein angesetzte Gleitung sogar mehr als ausgleichend dem fehlenden  $\Delta M$  gegenüber wirkt.

Der Wasserstoff wurde nur bei Zimmertemperatur untersucht:

	$T'$	$T$	$\Delta p$	$P_1$	$P$	$t$	$M$	$\Delta T_2$	$G$	$\eta' \times 10^7$
1. $r$	14,70	14,42	12,798	88,125	74,72	1200	300,16	+0,45	2	867,7
2. $r$	14,77	14,61	12,798	88,145	74,74	1200	299,72	+0,25	2	869,3
3. $l$	14,90	14,81	12,796	88,152	74,75	1200	300,39	+0,27	2	867,4
Mittel:	14,79		12,797	88,141						868,1

$\varrho_1$	$0,84073 \times 10^{-10}$
$p$	1026700 Dynen/cm <sup>2</sup>
$\zeta$	$0,15892 \times 10^{-4}$
$R$	0,0060480 cm
$4\zeta\eta'$	$9,124 \times 10^{-7}$
$R$	
$\eta_{14,79}$	$877,2 \times 10^{-7}$

Markowski<sup>1)</sup> fand bei seinen Reibungsversuchen mit Wasserstoff:

$$\eta_{14,5} = 877 \times 10^{-7}.$$

Wegen dieser guten Übereinstimmung mit dem von mir gefundenen Wert, ferner wegen seiner günstigen Versuchsbedingungen (großes  $M$  etwa 257 g bei kleinem  $t$  ( $= 900$  Sek.) und nur mäßiger Temperaturbewegung), und da die Ungenauigkeit in der Gleitung hier nur sehr klein bleibt, habe ich auch für  $\eta_0$  und  $\eta_{100}$  die Werte von Markowski übernommen,  $\eta_0 = 841 \times 10^{-7}$ ,  $\eta_{100,5} = 1046 \times 10^{-7}$ ; auch seine Kohäsionskonstante  $C = 83$  schließt sich durchaus passend an die Werte meiner Mischungen an.

#### Die Mischungen zwischen Helium und Wasserstoff.

##### Mischung I.

96,094 Proz. He.      3,906 Proz. H.

$\varrho_1$	$1,7133 \times 10^{-10}$	$\varrho_1$	$1,6188 \times 10^{-10}$
$p$	1048900 Dynen/cm <sup>2</sup>	$p$	1050800 Dynen/cm <sup>2</sup>
$\zeta$	$0,22876 \times 10^{-4}$	$\zeta$	$0,24300 \times 10^{-4}$
$R$	0,0060473 cm	$R$	0,0060481 cm
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$27,58 \times 10^{-7}$	$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$30,33 \times 10^{-7}$
$\eta_0$	$1850,0 \times 10^{-7}$	$\eta_{18,93}$	$1917,7 \times 10^{-7}$
$\varrho_1$	$1,2531 \times 10^{-10}$		
$p$	1051100 Dynen/cm <sup>2</sup>		
$\zeta$	$0,32838 \times 10^{-4}$		
$R$	0,0060521 cm		
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$48,66 \times 10^{-7}$		
$\eta_{100,32}$	$2290,7 \times 10^{-7}$		

##### Mischung II.

89,569 Proz. He.      10,431 Proz. H.

$\varrho_1$	$1,6571 \times 10^{-10}$	$\varrho_1$	$1,5835 \times 10^{-10}$
$p$	1048900 Dynen/cm <sup>2</sup>	$p$	1050500 Dynen/cm <sup>2</sup>
$\zeta$	$0,22134 \times 10^{-7}$	$\zeta$	$0,23385 \times 10^{-4}$
$R$	0,0060473 cm	$R$	0,0060480 cm
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$25,39 \times 10^{-7}$	$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$27,74 \times 10^{-7}$
$\eta_0$	$1759,6 \times 10^{-7}$	$\eta_{12,63}$	$1821,4 \times 10^{-7}$

1) H. Markowski, Inaug.-Diss. Halle a. S. 1903.

$\varrho_1$	$1,2127 \times 10^{-10}$
$p$	$1044100 \text{ Dynen/cm}^2$
$\zeta$	$0,3235 \times 10^{-4}$
$R$	$0,0060521 \text{ cm}$
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$45,09 \times 10^{-7}$
$\eta_{100,03}$	$2203,3 \times 10^{-7}$

## Mischung III.

86,40 Proz. He.

13,60 Proz. H.

$\varrho_1$	$1,6298 \times 10^{-10}$
$p$	$1026100 \text{ Dynen/cm}^2$
$\zeta$	$0,2246 \times 10^{-4}$
$R$	$0,0060473 \text{ cm}$
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$25,36 \times 10^{-7}$
$\eta_0$	$1732,7 \times 10^{-7}$

$\varrho_1$	$1,5349 \times 10^{-10}$
$p$	$1041400 \text{ Dynen/cm}^2$
$\zeta$	$0,2412 \times 10^{-4}$
$R$	$0,0060482 \text{ cm}$
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$28,15 \times 10^{-7}$
$\eta_{100,06}$	$1792,9 \times 10^{-7}$

$\varrho_1$	$1,1926 \times 10^{-10}$
$p$	$1038800 \text{ Dynen/cm}^2$
$\zeta$	$0,32069 \times 10^{-4}$
$R$	$0,0060521 \text{ cm}$
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$44,74 \times 10^{-7}$
$\eta_{100,05}$	$2155,7 \times 10^{-7}$

## Mischung IV.

75,087 Proz. He.

24,913 Proz. H.

$\varrho_1$	$1,5325 \times 10^{-10}$
$p$	$1039800 \text{ Dynen/cm}^2$
$\zeta$	$0,21188 \times 10^{-4}$
$R$	$0,0060473 \text{ cm}$
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$22,16 \times 10^{-7}$
$\eta_0$	$1603,2 \times 10^{-7}$

$\varrho_1$	$1,4485 \times 10^{-10}$
$p$	$1037200 \text{ Dynen/cm}^2$
$\zeta$	$0,22538 \times 10^{-4}$
$R$	$0,0060481 \text{ cm}$
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$24,33 \times 10^{-7}$
$\eta_{100,06}$	$1656,7 \times 10^{-7}$

$\varrho_1$	$1,1224 \times 10^{-10}$
$p$	$1031300 \text{ Dynen/cm}^2$
$\zeta$	$0,30682 \times 10^{-4}$
$R$	$0,0060521 \text{ cm}$
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$39,45 \times 10^{-7}$
$\eta_{100,07}$	$1984,7 \times 10^{-7}$



## Mischung V.

59,716 Proz. He.

40,284 Proz. H.

$\varrho_1$	$1,4000 \times 10^{-10}$	$\varrho_1$	$1,3288 \times 10^{-10}$
$p$	1040500 Dynen/cm <sup>2</sup>	$p$	1039300 Dynen/cm <sup>2</sup>
$\zeta$	$0,18890 \times 10^{-4}$	$\zeta$	$0,20934 \times 10^{-4}$
$R$	0,0060473 cm	$R$	0,0060481 cm
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$17,66 \times 10^{-7}$	$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$20,15 \times 10^{-7}$
$\eta_{0,04}$	$1430,7 \times 10^{-7}$	$\eta_{14,07}$	$1475,5 \times 10^{-7}$

$\varrho_1$	$1,0252 \times 10^{-10}$
$p$	1036100 Dynen/cm <sup>2</sup>
$\zeta$	$0,28761 \times 10^{-4}$
$R$	0,0060521 cm
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$33,28 \times 10^{-7}$
$\eta_{99,80}$	$1784,0 \times 10^{-7}$

## Mischung VI.

39,857 Proz. He.

60,143 Proz. H.

$\varrho_1$	$1,2291 \times 10^{-10}$	$\varrho_1$	$1,1652 \times 10^{-10}$
$p$	1042700 Dynen/cm <sup>2</sup>	$p$	1043500 Dynen/cm <sup>2</sup>
$\zeta$	$0,18073 \times 10^{-4}$	$\zeta$	$0,19127 \times 10^{-4}$
$R$	0,0060473 cm	$R$	0,0060481 cm
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$14,49 \times 10^{-7}$	$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$15,81 \times 10^{-7}$
$\eta_{0,04}$	$1226,8 \times 10^{-7}$	$\eta_{15,03}$	$1265,3 \times 10^{-7}$

$\varrho_1$	$0,8994 \times 10^{-10}$
$p$	1046600 Dynen/cm <sup>2</sup>
$\zeta$	$0,24327 \times 10^{-4}$
$R$	0,0060521 cm
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	24,02
$\eta_{100,00}$	$1517,7 \times 10^{-7}$

## Mischung VII.

18,807 Proz. He.

81,193 Proz. H.

$\varrho_1$	$1,0481 \times 10^{-10}$	$\varrho_1$	$0,9867 \times 10^{-10}$
$p$	1048700 Dynen/cm <sup>2</sup>	$p$	1048700 Dynen/cm <sup>2</sup>
$\zeta$	$0,16145 \times 10^{-4}$	$\zeta$	$0,17033 \times 10^{-4}$
$R$	0,0060473 cm	$R$	0,0060482 cm
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$10,74 \times 10^{-7}$	$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$11,81 \times 10^{-7}$
$\eta_0$	$1016,5 \times 10^{-7}$	$\eta_{17,0}$	$1060,1 \times 10^{-7}$

$\varrho_1$	$0,7668 \times 10^{-10}$
$p$	$1048600 \text{ Dynen/cm}^2$
$\zeta$	$0,20261 \times 10^{-4}$
$R$	$0,0060521 \text{ cm}$
$\frac{4\zeta\eta'}{R}$	$16,72 \times 10^{-7}$
$\eta_{100,15}$	$1265,0 \times 10^{-7}$

#### Anwendung der Formeln von Sutherland, Puluj und Thiesen.

Um namentlich die Reibungskoeffizienten für Zimmertemperatur einheitlich für  $15^\circ$  bekommen zu können, berechnete ich nun für jede Mischung die Kohäsionskonstante  $C$  unter Ausgleichung mit dem einen überschüssigen  $\eta$ .

Die Formel von Sutherland lautet:

$$\eta_\vartheta = \eta_0 \frac{1 + \alpha C}{1 + C/\Theta} \sqrt{1 + \alpha \vartheta},$$

worin  $C$  die Kohäsionskonstante,  $\vartheta$  die Temperatur in Celsiusgraden (gleich unserem  $T'$ ) und  $\Theta$  die absolute Temperatur bedeuten. Die Werte, die ich daraus erhielt für  $\eta_0$ , ( $\eta$ ) Zimmertemperatur und ( $\eta$ ) Siedetemperatur des Wassers, seien in der folgenden Tabelle den beobachteten Reibungskoeffizienten gegenübergestellt.

Proz. He	Proz. H	$C$	$\eta \cdot 10^7$		$\vartheta (T')$	Differenz in Proz.
			berechnet	beobachtet		
100,100	0,000	71,4	1890,9	1892,5	0,00	+ 0,08
			1954,6	1953,6	13,37	- 0,05
			2340,8	2341,0	100,05	+ 0,01
96,094	3,906	73,9	1846,0	1850,0	0,0	+ 0,22
			1921,7	1917,7	15,93	- 0,21
			2289,5	2290,7	100,22	+ 0,05
89,569	10,431	89,8	1760,0	1759,6	0,0	- 0,02
			1820,2	1821,4	12,63	+ 0,07
			2203,6	2203,3	100,02	- 0,01
86,400	13,600	85,7	1723,5	1732,7	0,0	+ 0,53
			1801,0	1792,9	16,86	- 0,45
			2152,7	2155,7	100,05	+ 0,14
75,087	24,913	77,8	1597,1	1603,2	0,0	+ 0,38
			1663,5	1656,7	15,86	- 0,41
			1983,5	1984,7	99,67	+ 0,06

Proz. He	Proz. H	C	$\eta \cdot 10^7$		$\vartheta (T')$	Differenz in Proz.
			berechnet	beobachtet		
59,716	40,284	87,75	1425,2	1430,6	0,00	+ 0,38
			1481,4	1475,5	14,67	- 0,40
			1782,3	1784,0	99,80	+ 0,10
39,857	60,143	75,50	1222,4	1226,7	0,00	+ 0,35
			1270,0	1265,3	15,03	- 0,37
			1517,3	1517,7	100,09	+ 0,03
18,807	81,193	80,63	1015,6	1016,5	0,0	+ 0,09
			1060,9	1060,1	17,0	- 0,08
			1264,8	1265,0	100,15	+ 0,02
0,000	100,000	83,00	841,0	—	0,0	—
			874,0	877,2	14,79	+ 0,36
			1049,5	1046,0	100,5	- 0,33

Trotz der geringfügigen Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werten tritt doch eine merkwürdige Regelmäßigkeit zutage. Diese wird noch deutlicher, wenn ich aus den für  $0^\circ$  und  $100^\circ$  beobachteten Werten  $C$  und daraus  $\eta$  für Zimmertemperatur berechne. Dann zeigt sich in den Abweichungen, von Mischung II abgesehen, ein so regelmäßiger Gang, wie er sich aus den Versuchsbedingungen in keiner Weise erklären läßt. Die erhaltenen Differenzen zwischen berechneten und beobachteten  $\eta$  für Zimmertemperatur sind nämlich:

Für	He (rein)	Mischung							H (rein)
		I	II	III	IV	V	VI	VII	
In Einheiten d. 4. Ziffer	+ 1,5	+ 7,5	- 1,5	+ 16,2	+ 12,1	+ 10,7	+ 8,3	+ 1,6	- 3,6

Das läßt eine Deutung zu. Bei allen bisherigen Anwendungen der Sutherlandschen Formel hat sich gezeigt, daß diese für höhere Temperaturen geradezu regelmäßig Gültigkeit hat, dagegen für tiefere Temperaturen mehr und mehr versagt. Die Temperaturgrenze ist dabei eine für die verschiedenen Gase verschiedene; während Zimmer<sup>1)</sup> bei Äthylen diese Grenze schon bei  $-20^\circ$  ziehen mußte, hat sie

1) O. Zimmer, Inaug.-Diss. Halle a. S. p. 16. 1911.

W. Kopsch<sup>1)</sup> für Wasserstoff bis  $-80^{\circ}$  ausdehnen können. Ich ziehe nun aus der Regelmäßigkeit, mit der die angegebenen Differenzen sich bis zu einem Maximum in den Mischungen III und IV erheben, den Schluß, daß die Gültigkeitsgrenze der Sutherlandschen Formel für Mischungen zwischen Helium und Wasserstoff bei einem mittleren Mischungsverhältnis mit etwas überwiegendem Heliumgehalt am höchsten, nämlich nahe bei  $0^{\circ}$ , liegt und daß diese Grenze sich bei Annäherung an die reinen Gase mehr und mehr bis zu den für diese wesentlich tieferliegenden Temperaturgrenzen erweitert. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die zu diesem Schluß führenden Abweichungen auch wirklich in dem richtigen Sinne auftreten. Nach den Untersuchungen für tiefe Temperaturen hat sich nämlich gezeigt, daß die Sutherlandsche Formel für die Temperaturen, bei denen sie ihre strenge Gültigkeit verliert, die Veränderlichkeit des Reibungskoeffizienten mit der Temperatur zu groß angibt, so daß man also, von einem bestimmten  $\eta$ , z. B.  $\eta_0$ , ausgehend, für tiefere Temperaturen kleinere, für höhere Temperaturen größere Reibungskoeffizienten als die beobachteten erhält, also ganz so, wie es sich in meinen Abweichungen zeigt.

Nach der Bestimmung der Kohäsionskonstanten  $C$  konnten nun meine Beobachtungsergebnisse, wo noch nötig, für  $0^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  genau umgerechnet werden. Die Sutherlandsche Beziehung benutzte ich dabei in der Form:

$$\eta_{\tau} = \eta_{\vartheta} \frac{(1 + C/\vartheta) \sqrt{1 + \alpha \tau}}{(1 + C/T) \sqrt{1 + \alpha \vartheta}},$$

worin  $\vartheta$  die Versuchstemperatur,  $\tau$  hier  $0^{\circ}$ ,  $15^{\circ}$  oder  $100^{\circ}$  und die großen Buchstaben  $\Theta$  und  $T$  die den kleinen entsprechenden absoluten Temperaturen bedeuten. Die so erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt; sie haben wegen der nur kleinen Differenzen zwischen  $\vartheta$  und  $\tau$  die Geltung von Beobachtungswerten und sind weiterhin auch als solche benutzt (vgl. Tab. p. 832).

Diese Reibungskoeffizienten habe ich als Ordinaten und den dazugehörigen Prozentgehalt an Wasserstoff als Abszissen auf Koordinatenpapier aufgetragen (vgl. Fig. 4). Vergleicht

1) W. Kopsch, Inaug.-Diss. Halle a. S. p. 33. 1909.

Mischung	Proz. H	$\eta_0 \times 10^7$	$\eta_{15} \times 10^7$	$\eta_{100} \times 10^7$
He (rein). . . .	0,000	1892,5	1961,1	2340,8
I . . . . .	3,906	1850,0	1913,3	2280,7
II . . . . .	10,431	1759,6	1831,9	2203,2
III . . . . .	13,60	1732,7	1784,6	2155,5
IV . . . . .	24,913	1603,2	1652,8	1986,0
V . . . . .	40,284	1430,6	1476,9	1784,7
VI . . . . .	60,143	1226,7	1265,2	1517,4
VII . . . . .	81,193	1016,5	1054,8	1264,6
H (rein) . . . .	100,000	841,0	877,6	1045,0

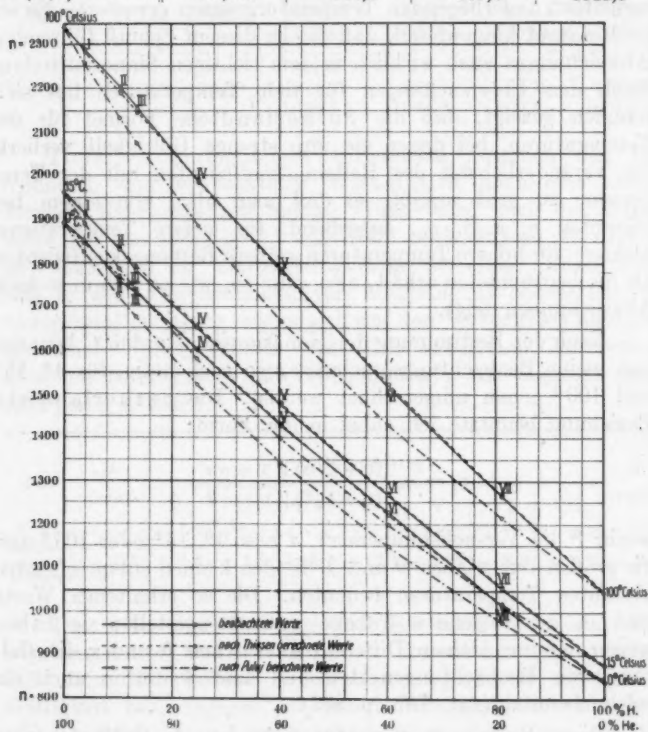


Fig. 4.

man die so erhaltenen Kurven mit denen aus den bisher untersuchten wasserstoffhaltigen Mischungen, so fällt ein wesentlicher Unterschied sofort ins Auge. Dort, beim Zufügen von

Wasserstoff, sei es zu Kohlensäure, Stickstoff oder Sauerstoff, wurde der Reibungskoeffizient der Gase trotz des sehr viel kleineren von Wasserstoff anfänglich sogar erhöht und blieb bei weiterem Zufügen immer so unverhältnismäßig groß, daß die Kurven eine ausgeprägt konvexe Krümmung nach oben zeigten. Hier ist der Einfluß nahezu entgegengesetzt. Kommt es auch zu keinem Minimum, so sind meine Kurven doch deutlich nach oben konkav, der Reibungskoeffizient von Helium wird also durch Zutun von Wasserstoff unverhältnismäßig verkleinert. Ein solches Verhalten tritt damit bei Mischungen überhaupt zum ersten Male mit aller Deutlichkeit hervor. Erkennt hätte es bereits durch die Formel von Puluj werden können, die auch das Verhalten aller bisher untersuchten Mischungen der Richtung nach, wenn auch in den Zahlenwerten oft sehr ungenau, richtig zum Ausdruck brachte.

Die Formel lautet:

$$\eta = \eta_1 \frac{\sqrt{p_1 + \frac{m_2}{m_1} \cdot p_2}}{\left[ p_1 + \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \right)^{2/3} \cdot p_2 \right]^{2/3}}.$$

Hierin bedeutet  $\eta$  den Reibungskoeffizienten der Mischung, deren reine Gase die Reibungskoeffizienten  $\eta_1$  und  $\eta_2$ , die Partialdrucke  $p_1$  und  $p_2$  ( $p_1 + p_2 = 1$ ) und die Molekulargewichte  $m_1$  und  $m_2$  haben. In der Tabelle p. 834 stelle ich die nach Puluj berechneten und die beobachteten  $\eta$  für meine Mischungen nebeneinander.

Man sieht, daß die Differenzen bis etwas über 6 Proz. hinausgehen und daß infolgedessen die Puluj'sche Formel sich zur Berechnung der Reibungskoeffizienten von Helium-Wasserstoffgemischen nicht eignet. Trotzdem scheint mir diese Formel ihren Wert nicht zu verlieren, sondern Aussicht zu haben, durch eine geeignete Verbesserung brauchbar zu werden. Vergleicht man nämlich die Abweichungen zwischen den beobachteten und den nach Puluj berechneten Werten bei Kleint, Tänzler und mir, so bemerkt man eine Regelmäßigkeit in der Richtung der Abweichungen. Trägt man wie ich in Fig. 4 die Puluj'schen Resultate neben die beobachteten auf, so zeigen sie im Zusammenhang eine Kurve, die die konvexe oder konkave Krümmung der Beobachtungs-

$$m_1(\text{He}) = 3,96^1)$$

$$m_2(\text{H}) = 2,012.$$

	$p_1$ (He)	$p_2$ (H)	$\eta \times 10^7$		Differenz
			beobachtet	berechnet	
0°					
He (rein) . .	1,00000	0,00000	1892,5	1892,5	0,0
Mischung I . .	0,96094	0,03906	1850,0	1825,6	24,4
"  II . .	0,89569	0,10431	1759,6	1722,0	37,6
"  III . .	0,86400	0,13600	1732,7	1675,1	57,6
"  IV . .	0,75087	0,24913	1603,2	1522,3	80,9
"  V . .	0,59716	0,40284	1430,6	1344,4	86,2
"  VI . .	0,39857	0,60143	1226,7	1151,3	75,4
"  VII . .	0,18807	0,81193	1016,5	977,8	38,7
H (rein) . .	0,00000	1,00000	841,0	841,0	0,0
15°					
He (rein) . .	1,00000	0,00000	1961,1	1961,1	0,0
Mischung I . .	0,96094	0,03906	1913,3	1893,0	20,3
"  II . .	0,89569	0,10431	1831,9	1787,0	44,9
"  III . .	0,86400	0,13600	1784,6	1738,9	45,7
"  IV . .	0,75087	0,24913	1652,8	1582,0	70,8
"  V . .	0,59716	0,40284	1476,9	1399,0	77,9
"  VI . .	0,39857	0,60143	1265,2	1199,5	65,7
"  VII . .	0,18807	0,81193	1054,8	1019,7	35,1
H (rein) . .	0,00000	1,00000	877,6	877,6	0,0
100°					
He (rein) . .	1,00000	0,00000	2340,8	2340,8	0,0
Mischung I . .	0,96094	0,03906	2289,7	2259,0	30,7
"  II . .	0,89569	0,10431	2203,2	2132,2	71,0
"  III . .	0,86400	0,13600	2155,5	2074,6	80,9
"  IV . .	0,75087	0,24913	1986,0	1887,0	99,0
"  V . .	0,59716	0,40284	1784,7	1668,3	116,4
"  VI . .	0,39857	0,60143	1517,4	1430,0	87,4
"  VII . .	0,18807	0,81193	1264,6	1215,4	49,2
H (rein) . .	0,00000	1,00000	1045,0	1045,0	0,0

kurve in verstärktem Maße zeigt. Daher müßte an der Übergangsstelle von der einen Krümmung in die andere, wo also für das Verhalten der Mischungen ein linearer Verlauf gefunden wird, eine Übereinstimmung der nach Puluj berechneten und der beobachteten Werte erwartet werden. In der Tat sehen wir bei Kleints Mischungen zwischen Stickstoff und Sauerstoff, bei denen das graphische Bild der Geraden am nächsten kommt, auch die beste Übereinstimmung.

1) Der neueste Wert ist 4,00. Die Einführung würde aber nur an den mittleren Mischungen etwas ändern, im Maximum etwa 5 Einheiten der 4. Ziffer, was für unsere Betrachtung belanglos bleibt.



Besser als die Formel Pulujs zeigte sich bisher die von Thiesen für die Berechnung der Reibungskoeffizienten von Mischungen geeignete. Die von Thiesen<sup>1)</sup> angegebene Beziehung lautet:

$$\eta = \frac{\eta_1}{1 + \frac{a_{12}}{a_{11}} \cdot \frac{\varphi_2}{\varphi_1}} + \frac{\eta_2}{1 + \frac{a_{21}}{a_{22}} \cdot \frac{\varphi_1}{\varphi_2}},$$

worin  $\eta$  den Reibungskoeffizienten eines Gasgemisches,  $\eta_1$  und  $\eta_2$  diejenigen der reinen Gase,  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  deren Volumenprozente in der betreffenden Mischung bedeuten. Die Größe  $a_{11}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_{21}$  und  $a_{22}$  sind Konstanten, die zu bestimmen sind, wobei es genügt

$$A = \frac{a_{12}}{a_{11}} \quad \text{und} \quad B = \frac{a_{21}}{a_{22}}$$

zu ermitteln, und zwar im vorliegenden Falle für die Temperaturen  $0^\circ$ ,  $15^\circ$  und  $100^\circ$ . Da zur Berechnung von  $A$  und  $B$  eine Reihe überschüssiger Beobachtungen vorlag, so konnten sie einem Ausgleich unterworfen werden. Die mit den erhaltenen Werten für  $A$  und  $B$  nach Thiesen berechneten Reibungskoeffizienten der Mischungen habe ich in der Tabelle p. 836 den beobachteten gegenübergestellt.

Die Thiesensche Formel erweist sich also auch hier, wie schon bei Kleint und Tänzler, als brauchbar, um mit Hilfe der gefundenen Werte  $A$  und  $B$  die Reibungskoeffizienten von beliebigen Mischungen zwischen Helium und Wasserstoff zu berechnen.

Beim Ausgleich nach der Methode der kleinsten Quadrate erhielt ich Normalgleichungen zur Bestimmung von  $A$  und  $B$ , die nahezu identische waren, so daß für die Resultate die 5. und 6. Ziffer ausschlaggebend wurde. Das zeigt, daß  $A$  und  $B$  bei den geringfügigsten Änderungen irgendeines  $\eta$  eine außerordentliche Veränderung erfahren, und daß die Ungenauigkeit ihrer Bestimmung bis in die erste Ziffer reicht. Ist diese Erscheinung bei mir nicht ein besonderer Fall, sondern allgemein (Kleint findet dasselbe bei seinen Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen), so wären die  $A$  und  $B$  zwar für die numerische Berechnung weiterer Reibungskoeffizienten der Mischungen gut genug; aber um daraus gewisse Konstanten für die Diffusion

1) M. Thiesen, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. IV. Jahrg. Nr. 15. p. 357. 358. 1902.

$$A = 1,170 \quad 0^\circ \quad B = 0,847$$

Mischung	$\varphi_1$ (He)	$\varphi_2$ (H)	$\eta \times 10^7$		Differenz in Proz.
			beobachtet	berechnet	
He (rein) . .	100,000	0,000	1892,5	1892,5	$\pm 0,00$
Mischung I .	96,094	3,906	1850,0	1845,1	+ 0,27
„ II .	89,569	10,431	1759,6	1767,3	- 0,44
„ III .	86,400	13,600	1732,7	1730,0	+ 0,16
„ IV .	75,087	24,913	1603,2	1600,1	+ 0,19
„ V .	59,716	40,284	1430,6	1430,6	$\pm 0,00$
„ VI .	39,857	60,143	1226,7	1223,0	+ 0,30
„ VII .	18,807	81,193	1016,5	1015,8	+ 0,07
H (rein) . .	0,000	100,000	841,0	841,0	$\pm 0,00$

15°

$$A = 1,167 \quad B = 0,875$$

He (rein) . .	100,000	0,000	1961,1	1961,1	$\pm 0,00$
Mischung I .	96,094	3,906	1913,3	1911,4	+ 0,10
„ II .	89,569	10,431	1831,9	1829,5	+ 0,13
„ III .	86,400	13,600	1784,6	1790,6	- 0,33
„ IV .	75,087	24,913	1652,8	1655,0	- 0,13
„ V .	59,716	40,284	1476,9	1479,6	- 0,18
„ VI .	39,857	60,143	1265,2	1266,0	- 0,06
„ VII .	18,807	81,193	1054,8	1054,5	+ 0,03
H (rein) . .	0,000	100,000	877,6	877,6	$\pm 0,00$

100°

$$A = 1,110 \quad A = 0,9203$$

He (rein) . .	100,000	0,000	2340,8	2340,8	$\pm 0,00$
Mischung I .	96,094	3,906	2289,7	2284,0	+ 0,25
„ II .	89,569	10,431	2203,2	2190,4	+ 0,58
„ III .	86,400	13,600	2155,5	2145,4	+ 0,47
„ IV .	75,087	24,913	1986,0	1987,7	- 0,09
„ V .	59,716	40,284	1784,7	1780,5	+ 0,24
„ VI .	39,857	60,143	1517,4	1524,0	- 0,43
„ VII .	18,807	81,193	1264,6	1265,5	- 0,07
H (rein) . .	0,000	100,000	1045,0	1045,0	$\pm 0,00$

besonders genau zu bestimmen, wie wohl Thiesen glaubte, wenig geeignet. Dagegen wäre umgekehrt ein guter Erfolg zu erwarten, wenn es nämlich aus Diffusionsversuchen gelänge, die  $A$  und  $B$  nur bis in die 2. oder 3. Ziffer genau zu erhalten. Dann wären Reibungskoeffizienten nach Thiesen mit höchster Genauigkeit zu berechnen, vorausgesetzt, daß die Formel nicht noch Lücken enthält. Das letztere halte ich nicht für ausgeschlossen, da in meiner Kurve für Mischungen bei 100° deutlich ein Wendepunkt zu erkennen ist, der nach Thiesen nicht zum Ausdruck kommt.

## Ergebnisse.

1. Die Reibungskoeffizienten für trockene Luft, Helium und Wasserstoff wurden erneut sichergestellt bzw. verbessert.

2. Die Reibungskoeffizienten für Mischungen von Helium und Wasserstoff wurden für die Temperaturen  $0^\circ$ ,  $15^\circ$  und  $100^\circ$  bestimmt.

3. Die Änderung des Reibungskoeffizienten mit der Temperatur kommt bei Helium-Wasserstoffmischungen durch die Formel von Sutherland für das von mir untersuchte Temperaturintervall von  $0^\circ$  bis  $100^\circ$  richtig zum Ausdruck. Der Gültigkeitsbereich dieser Formel, der jetzt für höhere Temperaturen wohl allgemein außer Zweifel stehen kann, liegt aber bei tieferen Temperaturen für mittlere Mischungen schon nahe bei  $0^\circ \text{C}$ .

4. Die Änderung des Reibungskoeffizienten mit dem Mischungsverhältnis kann durch die Formel von Puluj der Richtung nach erkannt werden. Sie liefert aber nur Näherungswerte, doch so, daß eine Regelmäßigkeit in den bisher untersuchten Fällen zutage tritt. Die für das Verhalten des Reibungskoeffizienten von Gasmischungen charakteristische Krümmung der dafür sich ergebenden Kurve kommt nach Puluj stets zu stark zum Ausdruck.

5. Die Formel von Thiesen bewährt sich, um nach Bestimmung der Konstanten  $a_{12}/a_{11}$  und  $a_{21}/a_{22}$  aus einer Anzahl bereits bekannter Reibungskoeffizienten gewisser Mischungen für jedes beliebige andere Mischungsverhältnis  $\eta$  mit genügender Schärfe zu bekommen.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dorn, der es mir ermöglichte, in dem physikalischen Institut der Universität in Halle diese Arbeit auszuführen, für die freundliche Anregung und stete Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Zugleich danke ich auch an dieser Stelle Hrn. cand. phys. Naumann, der mir in liebenswürdiger Weise die Einstellung des einen Manometers besorgte, und Hrn. Institutsmechaniker Böckel für die geschickte Unterstützung bei der Ausführung der technischen Arbeiten.

(Eingegangen 13. Oktober 1915.)

#### 4. Über

### **Phosphoreszenzerregung durch Kanalstrahlen; von E. Rüchardt.**

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Würzburg.)

Im Jahre 1912 hat H. Baerwald<sup>1)</sup> die Abhängigkeit der Phosphoreszenzhelligkeit der Erdalkalisulfidphosphore von der Ladung der erregenden Kanalstrahlen untersucht. Frühere Beobachtungen von W. Wien<sup>2)</sup> und die Lenardsche Vorstellung von dem Mechanismus der Phosphoreszenzerregung ließen erwarten, daß den geladenen Kanalstrahlen eine stärkere phosphoreszenzerregende Wirkung zukommt als den neutralen. In der Tat fand Baerwald sowohl bei Wasserstoff- wie bei Luftkanalstrahlen die Wirkung der geladenen Kanalstrahlteilchen etwa 10–30mal größer als die der ungeladenen von gleicher Energie. Das Vorzeichen der Ladung war ohne Einfluß auf die Phosphoreszenzerregung. — Die Methode der Untersuchung war die folgende:

In einem durch ein elektrisches Feld zerlegten Kanalstrahl und im unzerlegten neutralen Bündel wurde analog früheren Angaben von W. Wien<sup>3)</sup> mit einem linearen Thermoelement die Energieverteilung aufgenommen und ferner, unter möglichst gleichen Bedingungen, die Phosphoreszenzhelligkeit an den verschiedenen Stellen des vom zerlegten, geladenen Kanalstrahl auf einem Phosphoreszenzschirm erzeugten leuchtenden Streifens und in dem von dem neutralen Bündel erzeugten Phosphoreszenzfleck photometrisch bestimmt.

Der Quotient Phosphoreszenzhelligkeit durch Kanalstrahlenergie, gebildet für das Maximum des abgelenkten Bündels, ergab sich 10–30mal größer als der gleiche Quotient für die Mitte des neutralen Bündels. — Nun habe ich aber gelegent-

1) H. Baerwald, Ann. d. Phys. 39, p. 849–886. 1912.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. 8, p. 252–256. 1908.

3) W. Wien, Physik. Zeitschr. 11, p. 377–379. 1910.

lich einer Bestimmung des Wirkungsgrades<sup>1)</sup> bei der Phosphoreszenzerregung des SrBiNa-Phosphors durch Wasserstoffkanalstrahlen das äußerst schnelle Verderben der Erdalkaliphosphore unter der Wirkung der Strahlen, das allgemein bekannt ist, messend verfolgt. Es hat sich dabei ergeben, daß beim Auftreffen des unzerlegten Strahles schon bei mäßigen Stromstärken im Rohr die Helligkeit der Phosphoreszenz bereits nach 10 Sek. der Bestrahlung auf etwa  $\frac{1}{10}$  der Anfangshelligkeit sinkt. Später ist die Helligkeitsabnahme wesentlich geringer, weil die dann nur noch leuchtenden tieferen Schichten des Phosphors von den verhältnismäßig wenigen, raschen Teilchen getroffen werden. Es schien sehr wahrscheinlich, daß die elektrisch oder magnetisch abgelenkten Strahlen eine viel geringere zerstörende Wirkung haben, weil die Gesamtenergie im Maximum des abgelenkten Bündels meist nur wenige Prozente von der im neutralen Strahl beträgt, d. h. der Prozentgehalt an geladenen Teilchen im Kanalstrahl nur sehr gering ist. Da nun Baerwald sicher nicht in den ersten Sekunden nach Beginn der Bestrahlung photometriert hat, muß er die Phosphoreszenzhelligkeit im neutralen Fleck zu gering gefunden haben. Es erschien deshalb möglich, daß der aufgedene, merkwürdig große Einfluß der Ladung zum Teil oder sogar ganz illusorisch war. — Nach Verabredung mit Baerwald habe ich deshalb auf den Vorschlag von Hrn. Geheimrat W. Wien diese Frage nach einer ähnlichen Methode, unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln, einer Revision unterzogen. Daran anschließend wurde ausführlich die Frage der funktionellen Abhängigkeit der Phosphoreszenzhelligkeit von der Energie der erregenden Strahlen untersucht.

Für die freundliche Überlassung seines sehr bequemen Phosphoreszenzphotometers bin ich Hrn. Dr. Baerwald zu großem Dank verpflichtet.

#### I. Versuchsanordnung.

Um größte Konstanz der Entladungsbedingungen und Reinheit des Gases zu garantieren, wurde die Durchströmungsmethode von W. Wien<sup>2)</sup> benutzt. Da es wünschenswert war,

1) E. Rüchardt, Ann. d. Phys. 45. p. 1063—1088. 1914.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. 27. p. 1025—1042. 1902.

im Beobachtungsraum, der mit dem Entladungsrohr nur durch eine 1—2 mm weite Bohrung der 6 cm langen, massiven Eisenkathode in Verbindung stand, ein hohes Vakuum bei passender Entladungsspannung zu erreichen, wurde mit zwei rotierenden Gaedepumpen gearbeitet, von denen die eine in

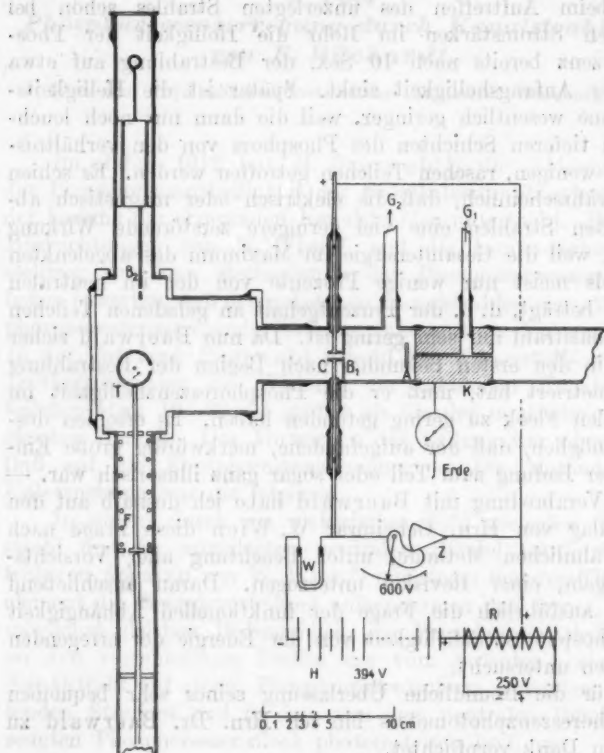


Fig. 1.

der Kathode, die andere im Beobachtungsraum pumpte ( $G_1$  und  $G_2$  in Fig. 1). Die Gaszuströmung durch eine etwa 1 m lange und  $\frac{1}{10}$  mm weite Kapillare erfolgte auf der Seite des Entladungsrohres. Zwischen den Pumpen und dem McLeod'schen Manometer zur Messung des Druckes im Beobachtungsraum einerseits und dem Kanalstrahlenrohr andererseits wurden

in fester Kohlensäure und Aceton gekühlte Rohransätze zur Fernhaltung des Hg-Dampfes angebracht. — Als Stromquelle diente eine Vosssche Influenzmaschine mit vier rotierenden Scheiben, die in der von T. Retschinsky<sup>1)</sup> benutzten Weise geschaltet war und sehr konstant arbeitete.

Die Elektrodenspannung konnte an einer zum Rohr parallelen Funkenstrecke mit Kugeln von 1 cm Radius abgelesen werden. Der positive Pol der Maschine war mit der

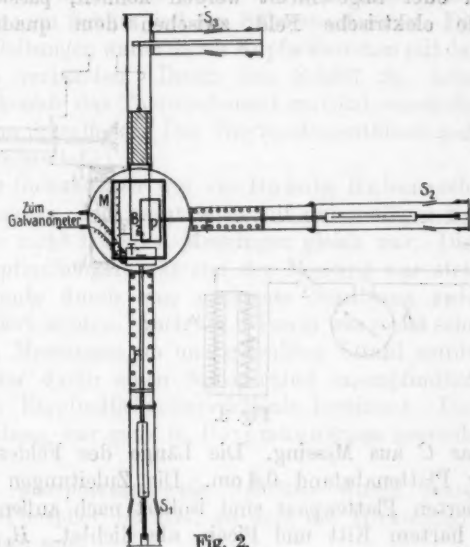


Fig. 2.

Anode des Rohres verbunden, der negative ebenso wie die Kathode des Rohres geerdet, letztere durch ein Dosen-galvanometer (Fig. 1), an dem die Stromstärke im Rohr abgelesen wurde. Zunächst werden nur Wasserstoffkanalstrahlen verwendet, die am stärksten phosphoreszenzerregend wirken. Energiemessung und Photometrierung wurden stets unmittelbar hintereinander, also unter ganz gleichen Bedingungen ausgeführt. Die Einrichtung, die dies ermöglichte, ist aus den Figg. 1, 2, 3 zu ersehen.

1) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 47. p. 525—562. 1915.



Den seitlichen Schnitt des Rohres stellt Fig. 1 dar. Auf beiden Enden der zylinderförmigen, durchbohrten Eisenkathode mit Aluminiumstirn sind einerseits das nur ange-deutete Entladungsrohr *E* aus Glas, andererseits das Beobachtungsrohr nebst Beobachtungskamera ganz aus Messing mit hartem Kitt (Chotymsikitt) aufgekittet. Die Beobachtungs-kamera ist vorne mit einem Glasfenster verschlossen. Die Kanalstrahlen, die durch eine mittels Schiffs drehbare Klappe *A* zugelassen oder abgeschirmt werden können, passieren das ablenkende elektrische Feld zwischen dem quadratischen

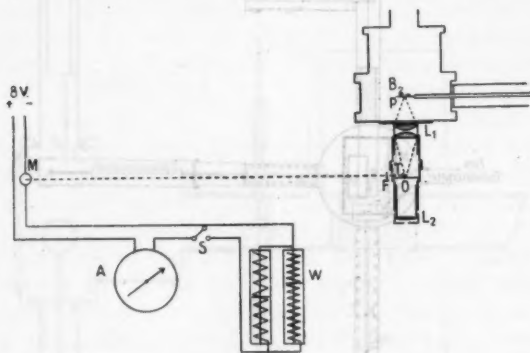


Fig. 3.

Plattenpaar *C* aus Messing. Die Länge des Feldes beträgt 1 cm, der Plattenabstand 0,4 cm. Die Zuleitungen zu dem gut zentrierten Plattenpaar sind isoliert nach außen geführt und mit hartem Kitt und Picein abgedichtet. *B<sub>1</sub>* ist eine Messingblende von 1 mm Durchmesser. Die Feldspannung wurde von einer Hochspannungsakkumulatoren-batterie *H* von 394 Volt geliefert. Die Klemmen der 250 Volt-Leitung der städtischen Zentrale waren durch einen hohen Schiebewiderstand *R* geschlossen. Beliebige Beträge dieser Spannung konnten durch den verschiebbaren Kontakt abgenommen und zu der Batteriespannung zugeschaltet werden. Die Potentialdifferenz der Platten betrug bei den Versuchen meist 600 Volt. Ein Multizellularinstrument *Z* von Hartmann und Braun diente als Spannungsmesser.

In der Beobachtungskamera befand sich, verschiebbar angebracht, das lineare Thermoelement *T*; der Phosphoreszenz-

schirm  $P$  (Fig. 2, Vorderansicht) und ein Schirm mit rechteckiger Blende  $B_2$ .

Das lineare Thermoelement war vom Typus des Johannsenschen.<sup>1)</sup> An einen 0,02 mm dicken, 0,6 mm breiten und etwa 1 cm langen Silberblechstreifen wurde ein Konstantan- und ein Manganindraht von 0,025 mm Dicke mit sehr wenig Zinn gelötet. Die Drahtenden wurden zwischen Kupferbacken geklemmt, die auf einer Hartgummiplatte aufgeschraubt waren. Das Ganze war von einem Messingzylinder umgeben; ein Schlitz ließ den Silberstreifen frei. Die Galvanometerzuleitungen waren durch Kupferklemmen mit dem Thermoelement verbunden. Durch den Schliff  $S_1$ , Schraube und Mutter konnte das Thermoelement vertikal verschoben werden.  $F$  ist eine Spiralfeder. Das Thermoelementblech und der Spalt lagen horizontal.

Das Galvanometer war ein Dubois-Rubenssches Panzergalvanometer. Ich benutzte es mit nur mäßiger Empfindlichkeit, die nicht bei allen Messungen gleich war. Die Konstanz der Empfindlichkeit während der Messung war stets sehr gut und konnte durch eine geeignete Schaltung zwischendurch kontrolliert werden. Auch der 0-Punkt war meist sehr konstant. Bei den Messungen im unabgelenkten Strahl wurde das Galvanometer durch einen Nebenschluß unempfindlich gemacht und das Empfindlichkeitsverhältnis bestimmt. Die Galvanometerleitung war ganz in Bergmannschen geerdeten Röhren gelegt.

Als phosphoreszierende Substanz wurde derselbe grüne  $\text{SrBiNa}$ -Phosphor benutzt, an dem die Wirkungsgradmessung ausgeführt war.

Der Phosphor wurde im Achatmörser fein zerrieben und durch ein Batisttuch auf eine mit sehr wenig verdünnter Wasserglaslösung befeuchtete Glasplatte ( $5,5 \times 2,5$  cm) gesiebt. Die Schicht war natürlich nicht lochfrei, aber über die ganze Fläche sehr gleichmäßig, wenn man nur das Pulver aus genügender Höhe herabstreute. Da die vorzunehmenden Messungen nur relative waren, war es nicht notwendig, maximale Phosphoreszenzhelligkeit zu erhalten. So leuchtete denn auch bei einzelnen Versuchen der Schirm wesentlich heller als bei den anderen. Dies kann durch das geringere Zerreiben

1) Johansen, Ann. d. Phys. 33, p. 517—536, 1910.

des Phosphors, durch größere Lochfreiheit der Schicht und durch einige andere Einflüsse bedingt werden, ist aber für die Resultate ohne Bedeutung. Der Phosphoreszenzschirm  $P$  war in einem Metallrahmen befestigt und konnte mit dem seitlichen Schliff  $S_2$  (Fig. 2) in gleicher Weise wie das Thermoelement, aber in horizontaler Richtung verschoben werden. Da die Zerlegung des Strahles in senkrechter Richtung erfolgte, konnte auf diese Weise mehrfach durch den ganzen Streifen an immer frischen Stellen durchphotometriert werden; das war besonders im rasch verderbenden neutralen Fleck notwendig.

Um während des Photometrierens durch den leuchtenden Streifen, an einer Stelle desselben, den übrigen Teil der noch frischen Schicht vor der Bestrahlung zu schützen und gleichzeitig um nur ein bestimmtes enges Gebiet des Streifens im Photometer sichtbar zu machen, war, vertikal mit einem dritten Schliff  $S_3$  verschiebbar, ein *Messingschirm mit einer rechteckigen Blende*  $B_2$  von 0,3 cm Breite und 0,9 cm Länge angebracht. Der Schirm war an einem in einer Führung laufenden Messingzylinder befestigt und konnte durch eine Seidenschnur, die sich beim Drehen des Schliffes auf eine Walze auf oder von ihr abwickelte, gehoben oder gesenkt werden. Dabei bewegte er sich unmittelbar hinter dem Phosphoreszenzschirm. Wurde beim Photometrieren mit dem unteren Teil des Streifens begonnen, so war stets der noch nicht photometrierte Teil vor den Strahlen geschützt. Sowohl die Stellung des Thermoelementes wie die der Blende  $B_2$  konnte an einer Skala  $M$  abgelesen werden.

Das *Photometer* ist ausführlich von H. Baerwald<sup>1)</sup> beschrieben. Fig. 3 gibt seine Konstruktion und die ganze photometrische Einrichtung schematisch wieder. — Das Linsenpaar  $L_1$  bildet den an der Stelle der Blende  $B_2$  entstehenden Phosphoreszenzfleck auf der kleinen, kreisrunden Öffnung  $O$  im Photometer ab. Die Hälfte dieser Öffnung ist durch ein kleines, total reflektierendes Prisma  $T$  auf eine aus der Figur ersichtliche Weise verdeckt. Das Vergleichslicht wurde durch eine 6kerzige 8-Volt-Metallfadenlampe  $M$ , die 50 cm vom Photometer entfernt war, geliefert. Das Licht passierte ein

1) H. Baerwald, l. c. p. 853.

grünes Gelatinefilter  $F$  nebst Mattglasscheibe und passend geschwärztem photographischen Film und erhellte nach Reflexion an dem Prisma die andere Hälfte der Öffnung  $O$  sehr nahe in der Farbe des Phosphoreszenzlichtes. Nur bei sehr großer Helligkeit des Phosphors fiel eine geringe Ungleich-

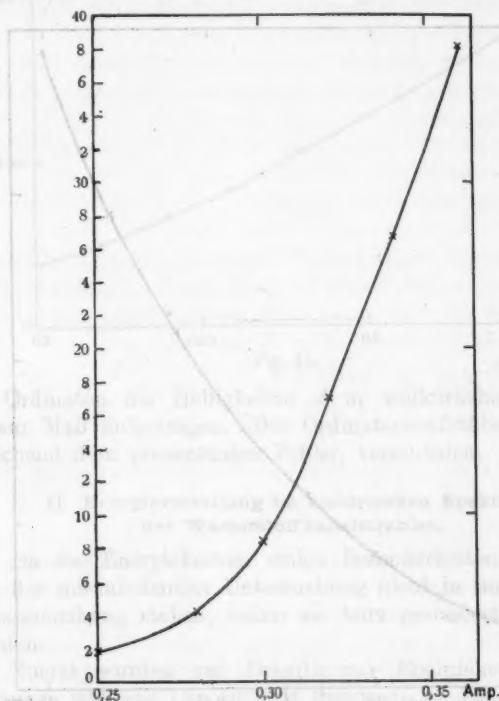


Fig. 4 a.

mäßigkeit der Farben auf. Die Lupe  $L_2$  diente zur Beobachtung. Die vertikale Trennungslinie des kreisrunden, erleuchteten Feldes war sehr scharf. Die Lampe konnte in ihrer Helligkeit durch die beiden Schiebewiderstände  $W$  grob und fein reguliert werden. Das Amperemeter  $A$  erlaubte  $\frac{2}{1000}$  Amp. zu schätzen. Die Helligkeit der Lampe als Funktion der Stromstärke wurde mit einem König-Martensschen Spektralphotometer im Grün ermittelt. Durch die Benützung des

Spektralphotometers wird man frei von Fehlern, die durch Veränderung der spektralen Energieverteilung bei veränderter Belastung der Lampe bedingt werden, wenn bei der Eichung die Totalintensität photometriert wird und bei den Messungen nur ein bestimmter Spektralbereich benutzt wird. Da die

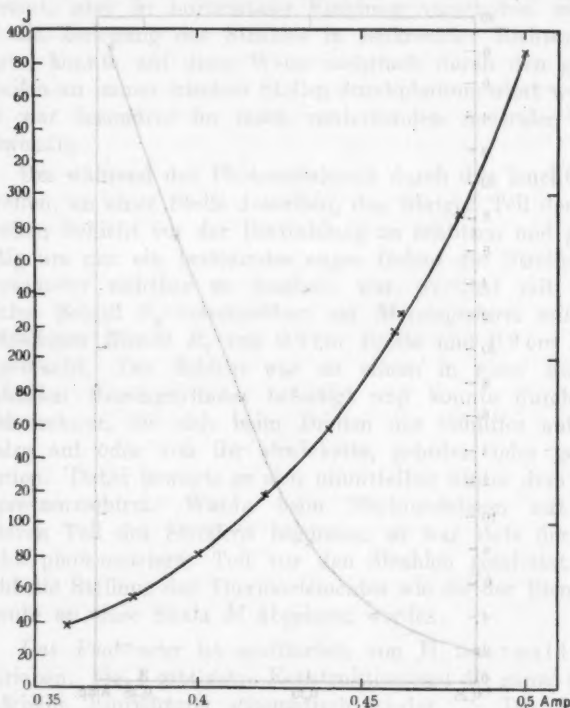


Fig. 4b.

Helligkeitsintervalle, die bei den Messungen in Betracht kommen, recht groß sind, wurde die Eichung in drei Stufen vorgenommen, bei denen eine oder mehrere Mattglasscheiben oder eine Milchglasscheibe vor den Spalt des Photometers gebracht wurden. In dieser Weise gelang es immer hinreichende Helligkeit im Photometer zu haben und in der Nähe des Winkels  $45^\circ$  des Nicols zu bleiben, bei dem die Einstellung

am genauesten ist. Die drei Gebiete wurden aneinander angeschlossen. Jeder Punkt wurde mehrmals eingestellt und das Mittel genommen. Fig. 4a, b, c zeigen die Eichkurven. Als Abszissen sind die Stromstärken der Lampe in Amperen,

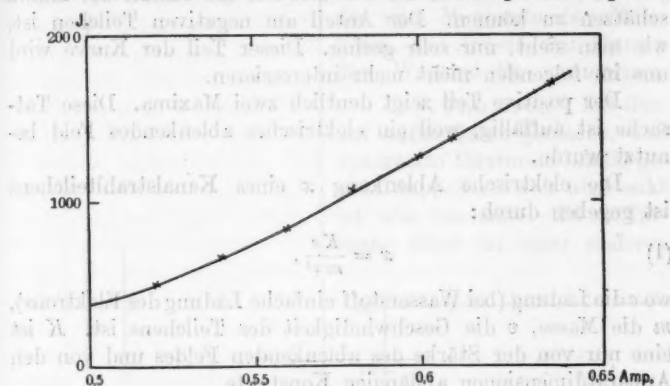


Fig. 4c.

als Ordinaten die Helligkeiten  $J$  in willkürlichem, einheitlichem Maß aufgetragen. Die Ordinatenmaßstäbe sind, entsprechend dem prozentualen Fehler, verschieden.

## II. Energieverteilung im elektrischen Spektrum der Wasserstoffkanalstrahlen.

Da die Energiekurven einige Besonderheiten zeigen, die mit der mitzuteilenden Untersuchung nicht in unmittelbarem Zusammenhang stehen, sollen sie kurz gesondert besprochen werden.

Zuerst wurden zur Orientierung Energiekurven aufgenommen, während nur die eine Pumpe  $G_1$  in Fig. 1 arbeitete; erst später wurde die Anordnung durch Anbringung der zweiten Pumpe vervollständigt. Fig. 5a p. 849 gibt eine solche Energieverteilungskurve wieder. Abszissen sind Entfernungen von der Mitte des unabgelenkten Bündels in Zentimetern, Ordinaten Galvanometerauslässe. Rechts vom 0-Punkt, der in das Maximum<sup>1)</sup> des neutralen Bündels gelegt ist, ist die

1) Daß das Maximum nicht genau mit der Mitte des Bündels zusammenfällt, hat seinen Grund darin, daß der Strahl nicht genau zentrisch, sondern etwas mehr nach der oberen (positiven) Platte das

Energieverteilung im positiven, links die im negativen abgelenkten Bündel aufgetragen. Die mit Kreuzchen bezeichneten Punkte sind ohne ablenkendes Feld aufgenommen, um den Einfluß der Breite des Strahles auf die Gestalt der Kurve schätzen zu können. Der Anteil am negativen Teilchen ist, wie man sieht, nur sehr gering. Dieser Teil der Kurve wird uns im folgenden nicht mehr interessieren.

Der positive Teil zeigt deutlich zwei Maxima. Diese Tatsache ist auffällig, weil ein elektrisches ablenkendes Feld benutzt wurde.

Die elektrische Ablenkung  $x$  eines Kanalstrahlteilchens ist gegeben durch:

$$(1) \quad x = \frac{K e}{m v^2},$$

wo  $e$  die Ladung (bei Wasserstoff einfache Ladung des Elektrons),  $m$  die Masse,  $v$  die Geschwindigkeit des Teilchens ist.  $K$  ist eine nur von der Stärke des ablenkenden Feldes und von den Apparatdimensionen abhängige Konstante.

Da außerdem die Beziehung

$$(2) \quad \frac{m v^2}{2} = e V$$

besteht, wo  $V$  das beschleunigende Potential ist, so folgt für  $x$ :

$$x = \frac{K}{2 V},$$

d. h.  $x$  ist unabhängig von  $e/m$  oder alle Teilchen von beliebiger spezifischer Ladung, die das gleiche beschleunigende Potential durchlaufen haben, müssen gleich weit abgelenkt werden. Das Auftreten mehrerer Maxima im elektrischen Spektrum bedarf daher einer besonderen Erklärung.

J. Königsberger und K. Kilehling sowie H. v. Dechend und W. Hammer<sup>1)</sup> beobachteten die Ausbildung von Vorzugsstellen der Ionisation bei besonderen Kathodenformen,

Feld passierte. Das hat den Vorteil, daß man sicher ist, daß im positiven Teil der Kurve keine Fälschung der Energieverteilung durch Schirmwirkung der unteren Platte eintritt. Diesen positiven Teil werden wir vor allem zu betrachten haben.

1) J. Königsberger u. K. Kilehling, Verh. d. D. physik. Ges. 12. p. 1015. 1910. — H. v. Dechend u. W. Hammer, Verh. d. D. physik. Ges. 13. p. 203. 1911.



welche das Auftreten derartiger Maxima bedingen können. Nach H. v. Dechend und W. Hammer entstehen unter Umständen Moleküle und Atome an verschiedenen Stellen des Entladungsrohres; dann wäre das eine Maximum den Molekülen, das andere den Atomen des Wasserstoffs zuzuordnen.

J. J. Thomson<sup>1)</sup> hat darauf aufmerksam gemacht, daß das zweite Maximum häufig gerade doppelt so weit abgelenkt ist wie das erste. Diese Tatsache führt zu einer anderen

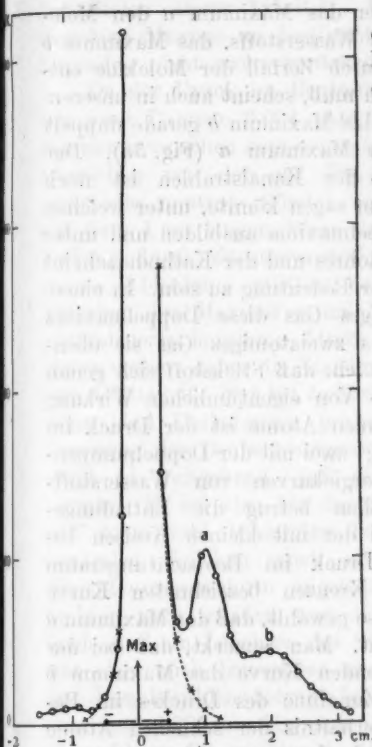


Fig. 5a.

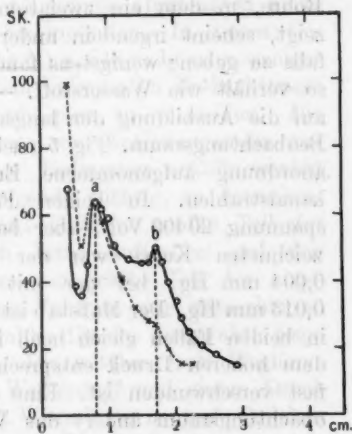


Fig. 5b,

Auffassung derartiger Doppelmaxima, ohne daß dadurch die eventuelle Richtigkeit der erstgenannten Anschauung aufgehoben wird. Wenn nämlich ein Teil derjenigen Partikeln, die als Moleküle beschleunigt worden sind, in ihre beiden Atome zerfallen, bevor sie das ablenkende Feld durchfliegen, so ist ihre Energie im elektrischen Feld nur halb so groß wie

1) J. J. Thomson, Phil. Mag. (6) 24. p. 238. 1912.

die der nicht zerfallenen Moleküle und der raschen, als Atome beschleunigten Teilchen und ihre Ablenkung infolgedessen doppelt so groß.

Diese Auffassung, nach der das Maximum *a* den Molekülen und raschen Atomen des Wasserstoffs, das Maximum *b* den langsamen Atomen, die durch Zerfall der Moleküle entstanden sind, zugeordnet werden muß, scheint auch in unserem Falle die gegebene zu sein, da das Maximum *b* gerade doppelt so weit abgelenkt ist wie das Maximum *a* (Fig. 5a). Der Mechanismus der Entstehung der Kanalstrahlen ist noch nicht so weit erforscht, daß man sagen könnte, unter welchen Umständen sich derartige Doppelmaxima ausbilden und unter welchen nicht. Die Form des Rohres und der Kathode scheint allerdings dabei von wesentlicher Bedeutung zu sein. In einem Rohre, in dem ein zweiatomiges Gas diese Doppelmaxima zeigt, scheint irgendein anderes zweiatomiges Gas sie ebenfalls zu geben; wenigstens fand ich, daß Stickstoff sich genau so verhält wie Wasserstoff. — Von eigentümlicher Wirkung auf die Ausbildung der langsamen Atome ist der Druck im Beobachtungsraum. Fig. 5b zeigt zwei mit der Doppelpumpenanordnung aufgenommene Energiekurven von Wasserstoffkanalstrahlen. In beiden Fällen betrug die Entladungsspannung 20400 Volt, aber bei der mit kleinen Kreisen bezeichneten Kurve war der Druck im Beobachtungsraum 0,004 mm Hg, bei der mit Kreuzen bezeichneten Kurve 0,013 mm Hg. Der Maßstab ist so gewählt, daß das Maximum *a* in beiden Fällen gleich hoch ist. Man bemerkt, daß bei der dem höheren Druck entsprechenden Kurve das Maximum *b* fast verschwunden ist. Eine Zunahme des Druckes im Beobachtungsraum ändert das Verhältnis der schnellen Atome und der Moleküle einerseits und der langsamen Atome andererseits zu gunsten der letzteren. Diese Tatsache, daß durch Erhöhung des Druckes im Beobachtungsraum die durch Zerfall gebildeten langsamen Atome „relativ mehr geschwächt werden als die schnellen“, ist bereits von T. Retschinsky<sup>1)</sup> an Sauerstoffkanalstrahlen nachgewiesen worden. Die Beobachtung ist deshalb recht auffällig, weil man gerade im Gegenteil erwarten sollte, daß die durch Erhöhung des Druckes im

1) T. Retschinsky, l. c. p. 554.

Beobachtungsraum gesteigerte Zahl der Zusammenstöße den Zerfall beförderte. Die nähere Untersuchung dieser Frage wurde indessen beiseite gelassen, als zu weit abliegend von den Zielen dieser Arbeit.<sup>1)</sup> Auch auf die Zuordnung der einzelnen Maxima zu bestimmten Teilehengattungen wird im folgenden nicht mehr zurückzukommen sein.

Da der Druck im Beobachtungsraum bei der Anordnung mit zwei Pumpen 0,004–0,005 mm Hg betrug, fallen in das Minimum zwischen dem neutralen Strahl und dem Maximum *a*, abgesehen von der aus Fig. 5a ersichtlichen Überlagerung durch das neutrale Bündel, auch solche Teilchen hinein, die auf dem 1 cm langen Wege durch das ablenkende Feld ihre Ladung durch Zusammenstoß verloren und somit nicht die ganze Ablenkung erlitten haben. Auch in das Minimum zwischen den Maximis *a* und *b* können im abgelenkten Felde neutralisierte langsame Atome hineingeraten. In diesen Gebieten verliert daher die Beziehung (1) p. 848 mehr oder weniger ihre Gültigkeit. Nur bei äußerstem Vakuum im Beobachtungsraum sind Umladungen praktisch ganz zu vermeiden. Die Trennung des Beobachtungsraumes vom Entladungsraum war nicht so weitgehend, daß diese Bedingung erfüllt werden konnte. Es ist aber für das folgende wichtig, zu bemerken, daß man wohl behaupten kann, daß der größte Teil der neutralen Teilchen auch noch beim Auftreffen auf den Phosphoreszenzschirm ungeladen, der größte Teil der abgelenkten noch geladen war. Das Vakuum war immerhin so hoch, daß ein Leuchten des Strahles für das ausgeruhte Auge nur eben noch bemerkbar war. Die mittlere freie Weglänge der Kanalstrahlen beträgt bei Wasserstoff und einem Druck von rund 0,005 mm Hg nach W. Wien<sup>2)</sup> für neutrale Teilchen etwa 50 cm, für positive 9–10 cm. Die Entfernung vom ablenkenden Feld bis zum Phosphoreszenzschirm betrug bei meinen Versuchen 15 cm.

Zur Charakterisierung der Reinheit der Versuchsbedingungen sei bemerkt, daß der Wasserstoff einem Kippischen Apparat entnommen wurde. Vor den Versuchen erfolgte gründliche Durchspülung des Rohres mit Wasserstoff und

1) Eine in den Ann. d. Phys. 48. p. 546–576. 1915 befindliche Arbeit von T. Retschinsky scheint diesen Punkt aufgeklärt zu haben. (Ann. während der Korr.)

2) W. Wien, Berl. Ber. p. 760. Tab. III. 1911.

Reinigung durch meist halbstündige, starke Induktorentladungen. Quecksilberdampf wurde stets durch Kühlung mit fester Kohlensäure und Aceton ferngehalten.

### III. Einfluß der Ladung der Kanalstrahlen auf den Wirkungsgrad bei der Phosphoreszenzerregung.

Wir beschränken uns darauf, nach einem etwaigen Unterschied in der phosphoreszenzerregenden Wirkung geladener und ungeladener Strahlen zu suchen; daß das Vorzeichen der Ladung ohne Einfluß ist, hat H. Baerwald sicher nachgewiesen. Nach der Ansicht von P. Lenard besteht die phosphoreszenzerregende Wirkung eines Kathoden- oder Kanalstrahlteilchens in der Störung des Gleichgewichtes der dem Metallatom im Phosphormolekül zugehörigen Elektronen, die dadurch zu Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage veranlaßt werden. Die Wirkung (Nähewirkung) wird dabei als eine elektrische, durch den Kraftlinienverlauf der Atome bzw. Elektronen bedingte gedacht. Es ist, wie Baerwald bemerkt, deshalb in der Tat plausibel anzunehmen, daß „der Kraftlinienverlauf, besonders an der Oberfläche der Atome, für die Intensität der Störung im Nachbaratom maßgebend sein muß, daß also ein neutrales Atom mit seinen geschlossenen Feldern anders, und zwar wohl weniger kräftig wirken wird als ein positives oder negatives Atom, das an seiner Oberfläche Stellen mit stärker ausgebaucht verlaufenden, in die Felder des fremden Atoms energischer eingreifenden Kraftlinien besitzen dürfte“.

Es soll nunmehr eine ganze Versuchsgruppe, Energiemessung und Photometrierung, ausführlich besprochen werden.

Elektrodenspannung: 6 mm Funkenstrecke (20400 Volt).

Druck im Beobachtungsraum: 0,0054 mm Hg.

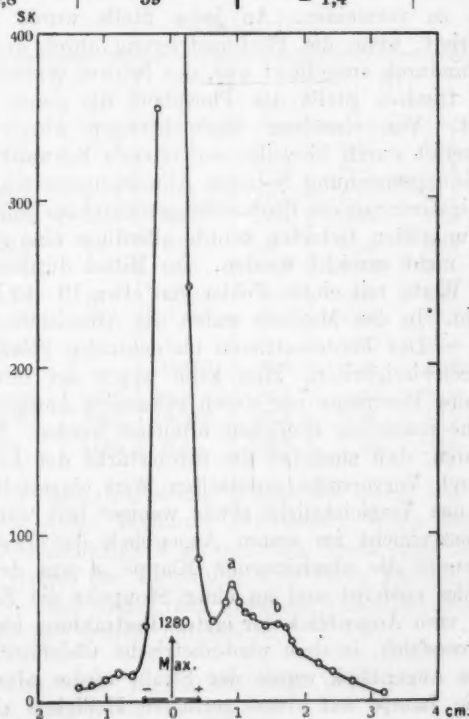
Stromstärke im Rohr:  $173 \cdot 10^{-6}$  Amp.

Ablenkende Spannung: 600 Volt.

Die mit kleinen Kreisen versehenen Beobachtungen in der folgenden Tabelle sind bei Verwendung des Nebenschlusses gemacht und die Galvanometeraus schläge auf die größere Galvanometerempfindlichkeit umgerechnet. Die großen Aus schläge können in dem Maßstab der Fig. 6a, die den Inhalt der Tabelle wiedergibt, nicht eingetragen werden. An der Abszisse 0 ist der Ordinatenwert aus der Tabelle beigefügt.

Tabelle I. Energiemessung.

Ort des Thermo- elementes in cm der Skala	Galvanometer- ausschlag	Ort des Thermo- elementes in cm der Skala	Galvanometer- ausschlag
+ 3,2	7	+ 0,6	49
+ 2,7	13	+ 0,4	86
+ 2,4	18	+ 0,25	248
+ 2,2	23	+ 0,2	453
+ 1,9	29	+ 0,05	1280
+ 1,8	36	$\pm 0$	1280
+ 1,7	45	- 0,1	1000
+ 1,6	46	- 0,2	355
+ 1,4	46	- 0,4	46
+ 1,2	52	- 0,6	16
+ 1,1	53	- 0,8	17
+ 1,0	59	- 1	14
+ 0,9	70	- ,12	10
+ 0,8	59	- 1,4	9



## Photometrierung.

Über die Verwendung des Photometers sei noch folgendes bemerkt:

Das Photometer war auf einem mittels Zahntriebes in der Höhe verstellbaren Stativ montiert. An einer Millimeter-Skala konnte die Größe der Verschiebung abgelesen werden. War die Blende  $B_2$  und das Photometer einmal so einjustiert, daß der von  $B_2$  ausgeblendete Phosphoreszenzfleck richtig am Orte der Blende  $O$  des Photometers abgebildet wurde, so genügte es, beim Photometrieren durch den Phosphoreszenzstreifen, die Blende  $B_2$  und das Photometer um gleich viel zu heben. Die richtige Abbildung blieb dann erhalten.

Es wurde vermieden, den Phosphoreszenzschirm vor der Messung dem Lichte auszusetzen, um störendes Nachleuchten möglichst zu vermeiden. An jeder Stelle wurde mehrfach photometriert, wenn die Photometrierung durch den ganzen Streifen hindurch ausgeführt war, der Schirm verschoben und an einer frischen Stelle des Phosphors die ganze Messung wiederholt. Von einzelnen Beobachtungen abgesehen, die größere, meist durch bisweilen auftretende Schwankungen in der Entladungsspannung bedingte Abweichungen zeigten, war die Übereinstimmung der Beobachtungen durchaus befriedigend. In den dunkelsten Gebieten konnte allerdings eine große Genauigkeit nicht erreicht werden. Im Mittel dürften die gefundenen Werte mit einem Fehler von etwa 10–15 Proz. behaftet sein. In den Maximis waren die Abweichungen meist geringer. — Das Photometrieren im neutralen Fleck hat besondere Schwierigkeiten. Hier kann wegen der raschen Ermüdung des Phosphors nur durch sukzessive Annäherung die anfängliche maximale Helligkeit ermittelt werden. Es wurde so verfahren, daß zunächst die Stromstärke der Lampe auf einem durch Vorversuche ermittelten Wert eingestellt wurde, bei dem das Vergleichslicht etwas weniger hell war als das Phosphoreszenzlicht im ersten Augenblick der Bestrahlung. Darauf wurde die abschirmende Klappe  $A$  aus dem Wege des Strahles entfernt und an einer Stoppuhr die Zeit abgelesen, die vom Augenblick der ersten Bestrahlung bis zu dem Moment verstrich, in dem photometrische Gleichheit eintrat. In diesem Augenblick wurde der Strahl wieder abgeschirmt, darauf die Lampe auf etwas geringere Helligkeit eingestellt

und wie vorher verfahren. Auf diese Weise erhält man ein Bild der zeitlichen Ermüdung des Phosphors. Einschaltung frischer Phosphorstellen erlaubten bald mit genügender Genauigkeit die Helligkeit des Phosphors im Maximum des neutralen Fleckes im ersten Augenblick der Bestrahlung zu ermitteln.<sup>1)</sup>

Tab. II gibt die Messungen im abgelenkten positiven Streifen wieder. Die erste Kolonne enthält den Ort der Blende  $B_2$ , die zweite die Stromstärken des Lampenstromkreises in Ampere, die dritte die dazugehörigen, aus der Eichkurve entnommenen Helligkeiten  $P$ . Unter I, II, III sind drei vollständige Messungen wiedergegeben. Die letzte Kolonne, ganz rechts, enthält die Mittelwerte der Phosphorhelligkeiten aus allen beobachteten Werten.

Tabelle II.

$B_2$	I		II		III		$P_{\text{Mitt.}}$
	$A$	$P$	$A$	$P$	$A$	$P$	
+ 2,2	0,32 —	17,1 —	0,32 0,33	17,1 21,8	0,31 0,31	12,4 12,4	16,2
+ 1,7	0,345 0,340	29,4 26,8	0,35 0,35	32,4 32,4	0,35 0,345	32,4 29,5	30,5
+ 1,4	0,355 0,355	35 35	0,37 0,36	46 38,2	0,36 0,358	38,2 37	38,2
+ 1,2	0,385 0,385	60 60	0,385 0,385	60 60	0,38 0,38	55,3 55,3	58,4
+ 0,9	0,390 —	67 —	0,4 0,389	78 81,6	0,40 0,40	81,6 81,6	78
+ 0,6	0,360 0,358	38,2 36,8	0,345 0,342	29,4 27,8	0,36 0,36	38,2 38,2	33,1
0	0,6	1260	0,6	1260	0,595	1220	1250

Für die Blendenstellung 0 sind die durch das jedesmal angewandte obige Verfahren ermittelten Werte der anfänglichen Phosphorhelligkeit im neutralen Fleck eingetragen. Der zeitliche Verlauf der Ermüdung wird durch Fig. 6c illustriert. Die Kurve hat genau den gleichen Charakter wie die an anderer Stelle<sup>2)</sup> bereits mitgeteilte.

1) E. Rüchardt, l. c. p. 1071. 1075—1078.

2) Vgl. Anm. p. 839.



Die graphische Darstellung der Helligkeitsverteilung, wie sie durch Tab. II gegeben ist, stellt Fig. 6b dar. Als Abszissen sind die Stellungen der Blende  $B_2$  in Zentimetern, als Ordinaten die Werte der letzten Kolonne der Tab. II aufgetragen.

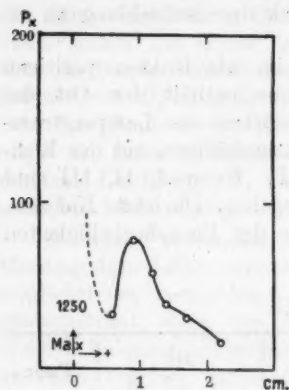


Fig. 6b.

Nach jeder derartigen vollständigen Messung mußte das Rohr geöffnet und ein frischer Phosphoreszenzschirm eingesetzt werden.

Für das Folgende wollen wir nun eine naheliegende Annahme über den funktionellen Zusammenhang zwischen auftretender Kanalstrahlenergie  $E$  und erregter Phosphoreszenzhelligkeit  $P$  machen. Es möge Proportionalität zwischen beiden Größen bestehen, d. h. es möge gelten:

$$(3) \quad P = CE.$$

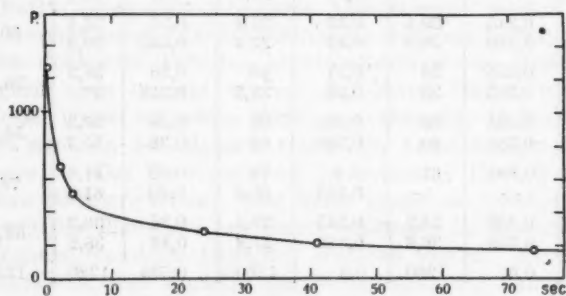


Fig. 6a.

Im folgenden Abschnitt wird die Berechtigung dieser Annahme untersucht und gezeigt werden, daß sie nur mit einer gewissen Einschränkung Gültigkeit hat. Die Abweichung von dieser Gleichung spielt aber für die Rechnung dieses Abschnittes nur eine untergeordnete Rolle. Die Annahme der Proportionalität liegt auch der Arbeit von Baerwald zugrunde.

Unsere Messungen sollen nun die Entscheidung liefern, ob der Proportionalitätsfaktor  $C$  für geladene und neutrale Teilchen den gleichen Wert hat oder nicht. Wir bezeichnen zunächst den Proportionalitätsfaktor für neutrale Teilchen mit  $C_n$ , den für geladene mit  $C_g$ . Unter der Annahme der Gültigkeit von (3) ist es gleichgültig, welche Ordinate der Helligkeits- und Energiekurve des positiven Streifens für den Vergleich der Wirkung der geladenen und ungeladenen Strahlen gewählt wird. Wir wählen die Stelle des Maximums  $a$ , schon weil hier die Messungen am genauesten sein dürften.

Zunächst sei noch bemerkt, daß schon bei einfacher Betrachtung ein charakteristischer Unterschied zwischen den hier gegebenen Kurven und denen von Baerwald auffällt. Während nämlich bei den Baerwaldschen Energiekurven, ebenso wie in unseren, die dort allerdings weniger ausgeprägte maximale Ordinate des positiven Kurventeiles nur einige Prozente der maximalen Ordinate im neutralen Bündel beträgt, weist die maximale Helligkeitsordinate im positiven Streifen bei SrBiNa und Wasserstoffkanalstrahlen einen Wert auf, der etwa 20 Proz. von der maximalen Ordinate im neutralen Fleck beträgt. Bei den hier wiedergegebenen Messungen ist die maximale Ordinate an der Stelle 0 dagegen so hoch, daß sie nicht bequem in gleichem Maßstab mit den Helligkeitsordinaten des positiven Streifens zu zeichnen ist; die maximale Ordinate  $a$  beträgt nur 6—7 Proz. von der an der Stelle 0. In den drei horizontalen Reihen der Tab. III sind die Resultate von drei ganzen Messungen zusammengefaßt. Die erste Horizontalreihe gibt die Resultate der im einzelnen hier wiedergegebenen Messung. Die zweite Vertikalkolumne gibt den Ordinatenwert der Energiekurve an der Stelle des Maximums  $a$ ,  $P_{+Max.}$  den entsprechenden Wert der Helligkeitskurve an.  $E_{nMax.}$  und  $P_{nMax.}$  bezeichnen die analogen Größen für das Maximum des neutralen Strahles. Die vorletzte Kolumne enthält das aus der Annahme der Proportionalität berechnete Verhältnis  $C_g/C_n$ . Die Bedeutung der letzten Kolumne wird später besprochen werden. Figg. 7a und 7b gehören zu der zweiten Horizontalreihe der Messung.

Jede Horizontalreihe ist für sich allein zu betrachten; die Galvanometerempfindlichkeit war nicht bei allen Messungen die gleiche, so daß die Energie nicht in allen Horizontalreihen

Tabelle III.

Entladungs- bedingungen	$E_+ \text{ Max.}$	$P_+ \text{ Max.}$	$E_n \text{ Max.}$	$P_n \text{ Max.}$	$\frac{P_+ \text{ Max.}}{E_+ \text{ Max.}} \bigg/ \frac{P_n \text{ Max.}}{E_n \text{ Max.}} = \frac{C g}{C n}$	$\left( \frac{C g}{C n} \right)_{\text{Korr.}}$
20400 Volt 0,054 mm Hg $173 \cdot 10^{-6}$ Amp.	70	78	1280	1250	1,14	1,02
20400 Volt 0,045 mm Hg $173 \cdot 10^{-6}$ Amp.	79	47	1950	1260	0,92	0,78
17500 Volt 0,0054 mm Hg $200 \cdot 10^{-6}$ Amp.	74	43	2800	1260	1,29	1,30

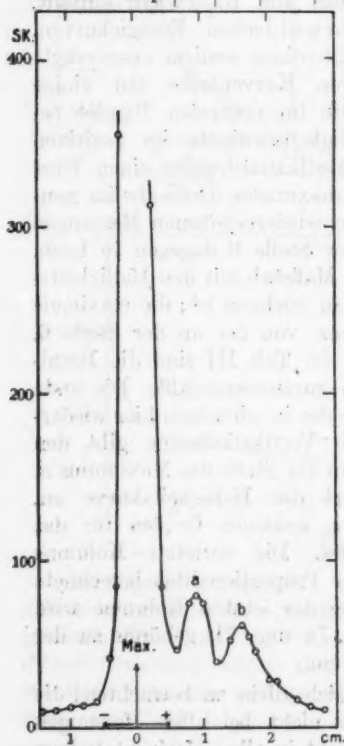


Fig. 7a.

in gleichem Maß gemessen ist. Bemerkenswert ist aber, daß der Quotient

$$E_+ \text{ Max.} / E_n \text{ Max.}$$

bei den drei Messungen recht verschieden ist, nämlich 0,055, 0,041, 0,026. Diese Unterschiede in dem Bruchteil der geladenen Teilchen im Strahl erklären sich

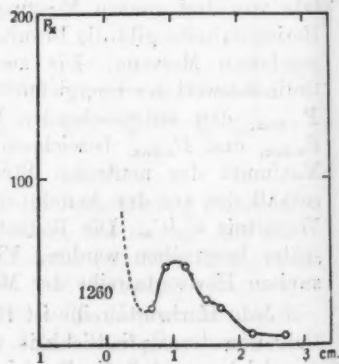


Fig. 7b.

durch die Unmöglichkeit, bei jeder Messung immer wieder genau die gleichen Bedingungen zu erhalten. Bei der dritten angegebenen Messung war die Spannung niedriger gewählt. Dies erklärt den besonders geringen Bruchteil an geladenen Teilchen im Strahl bei dieser Messung. Nach W. Wien<sup>1)</sup> nimmt mit abnehmender Spannung das Energieverhältnis zwischen dem abgelenkten und nicht abgelenkten Bündel ab. Es mag wohl auch die größere oder geringere Reinheit des Gases für die Bildung geladener Teilchen von Bedeutung sein. Daß trotz dieser recht bedeutenden Unterschiede in den einzelnen Messungen das Konstantenverhältnis  $C_g/C_n$  nur so wenig von 1 abweicht (in dem einen Falle ist es sogar etwas kleiner als 1), scheint mir mit Sicherheit zu zeigen, daß ein spezifischer Proportionalitätsfaktor für geladene Teilchen bei der Phosphoreszenzerregung nicht existiert. Das Resultat von Baerwald erklärt sich durch die rasche Ermüdung des Phosphors im neutralen Fleck.

Es wurde indessen versucht, noch auf einem zweiten Wege das erhaltene Resultat nachzuprüfen, der den Vorteil hat, daß die durch die zerstörende Wirkung der Kanalstrahlen erschwerte Photometrierung im teilchenreichen neutralen Fleck vermieden wird. Leider besitzt die Methode andere Nachteile, so daß sie sogar weniger sicher ist als die vorige. Zunächst wird im Maximum  $\alpha$  die Energie gemessen und photometriert, darauf der Strahl durch eine zum Rohr parallel geschaltete Platte mit gegenüberstehenden, in ihrer Entfernung von der Platte variablen Spitzen so weit geschwächt, bis der neutrale Fleck ebenso hell ist wie vorher die Phosphoreszenz im Maximum  $\alpha$  war. Endlich wird die Energie im geschwächten neutralen Bündel gemessen. Die Schwächung des Strahles, die zur Erreichung der erwähnten Phosphoreszenzgleichheit nötig war, war nun so beträchtlich, daß die Entladung instabil wurde und, da die Influenzmaschine nahezu kurzgeschlossen war, die Elektrodenspannung sank und erst durch Erhöhung des Vakuums auf ihren früheren Wert gebracht werden konnte. Aus diesem letzten Grunde wird wohl auch die Zusammensetzung des Strahles etwas geändert, was aber kaum von großem Einfluß ist. Dagegen machte die Instabilität der

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 33, p. 871—927. 1910.

Entladung die Messung fast unmöglich. Eine so gut es ging ausgeführte Messung ergab, daß zur Erzeugung gleicher Phosphoreszenzhelligkeit bei ungeladenen Teilchen eine etwa um 34 Proz. größere Energie notwendig ist als bei geladenen, das gibt  $C_g/C_u = 1,34$ . Es konnte aber bei der Messung in der Tat die Schwächung des Strahles nicht genügend weit getrieben werden, weil die Entladung auszusetzen begann; die Phosphoreszenzhelligkeit im geschwächten neutralen Bündel war noch etwas zu hell. Man kann diese Messung deshalb wohl als Bestätigung des Vorhergehenden betrachten.

#### IV. Funktionelle Abhängigkeit der Phosphoreszenzintensität von der Kanalstrahlenenergie.

Die Resultate des vorigen Abschnittes sind unter der Annahme der Gültigkeit der Gleichung (3)

$$P = CE$$

berechnet. Obwohl das Ergebnis der Rechnung vermuten läßt, daß diese Annahme wenigstens für die Genauigkeit der Messungen hinreichende Berechtigung besitzt, schien sie mir doch einer genaueren Nachprüfung zu bedürfen, vor allem weil Beobachtungen von P. Lenard<sup>1)</sup> bei der Phosphoreszenzerregung durch langsame Kathodenstrahlen eine interessante Abweichung von der Proportionalität zwischen Phosphoreszenzintensität und Kathodenstrahlenenergie ergeben hatten. Ferner fällt beim Vergleich der gewonnenen Helligkeitskurven mit den zugehörigen Energiekurven ein charakteristischer Unterschied auf. Bei der strengen Gültigkeit der obigen Proportionalität müßten theoretisch die Kurven vollkommen ähnlich sein. Praktisch ist eine vollkommene Ähnlichkeit allerdings aus folgenden Gründen nicht zu erwarten: Erstens ist nämlich den photometrischen Messungen, besonders in den lichtschwachen Gebieten, eine geringere Genauigkeit zuzusprechen als den Energiemessungen; zweitens konnte, um ein genügend großes Gesichtsfeld zu erhalten, die Blende  $B_2$  nicht gut schmaler gewählt werden als 3 mm, während die Breite des Thermoelementes nur 0,6 mm betrug. Dies bringt den Nachteil mit sich, daß die Einzelheiten der Helligkeitsverteilung weniger deutlich zum Vorschein kommen als die der Energie-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 449—490. 1903.

verteilung. Ferner dürfte die Thermosäule auf viel geringere Unterschiede der Energie reagieren, als das Auge es bei Helligkeitsunterschieden lichtschwacher Objekte vermag. Dies scheint mir wenigstens daraus hervorzugehen, daß trotz der verhältnismäßigen Breite des jeweils photometrierten Gebietes das Feld im allgemeinen gleichmäßig hell erschien. Nur an den Grenzen zwischen den Maximis und Minimis mußte so eingestellt werden, daß die besonders zwischen dem neutralen Fleck und dem Minimum  $a$  deutlich sichtbare Grenze nicht im Photometer erschien. Es müssen aber bei fast allen Einstellungen geringe Helligkeitsabstufungen vorhanden gewesen sein, und es mag als weiterer Grund für die geringere Genauigkeit der Helligkeitskurve gelten, daß nicht sicher ist, in welcher Weise das Auge in solchen Fällen urteilt. Es scheint mir möglich, daß das Auge bei derartig lichtschwachen Objekten, Licht suchend, geneigt ist, die hellsten Partien als Maß der Helligkeit zu wählen, also fehlerhaft zu mitteln. — Alle diese Überlegungen zeigen zwar, daß die benutzte Methode auch im Falle der Proportionalität zwischen Phosphoreszenzintensität und Kanalstrahlenergie keine mit der Energiekurve in ihrer Form vollkommen übereinstimmende Helligkeitskurve liefern kann, scheinen mir aber nicht hinreichend, um die tatsächlich vorhandenen großen Unterschiede zu erklären. Während nämlich das Maximum  $b$  bei den Energiekurven stark ausgeprägt ist, tritt es bei den Phosphoreszenzkurven kaum hervor. Das Verhältnis der Ordinaten  $a$  und  $b$  der Energiekurve Fig. 6a ist z. B. 1,5, das der Phosphoreszenzkurve Fig. 6b dagegen 2,3. Dieses Verhältnis ist demnach für die Helligkeitskurve um etwa 50 Proz. größer als für die Energiekurve, eine Tatsache, die mir mit Bestimmtheit auf eine vorhandene Abweichung von der Gleichung (3) hinzuweisen schien.

Es ist natürlich, bei der erregenden Kanalstrahlenergie  $E$  zwei Faktoren zu unterscheiden; erstens die Zahl der Teilchen  $N$ , zweitens die Energie des einzelnen Teilchens  $\varepsilon = m v^2/2$ . Die Gleichung (3), deren Gültigkeit in Frage gestellt wird, lautet dann:

$$P = C N \frac{m v^2}{2}.$$

Es wird nach der funktionellen Abhängigkeit der Phosphoreszenzintensität  $P$  einerseits von  $N$  bei konstantem  $mv^2/2$ , andererseits von  $mv^2/2$  bei konstantem  $N$  gefragt.

a) Abhängigkeit der Phosphoreszenzhelligkeit von der Teilchenzahl der erregenden Kanalstrahlen.

Die Beantwortung dieser Frage macht keinerlei Schwierigkeiten. Durch Veränderung der Stromstärke im Rohr, die durch Änderung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Influenzmaschine erreicht wird, kann leicht in einem für diese Versuche genügend weiten Bereiche die Teilchenzahl im Strahl variiert werden, ohne daß dadurch die Elektrodenspannung oder die Zusammensetzung des Strahles merklichen Änderungen unterliegt.<sup>1)</sup> Um möglichst frei zu sein von der zerstörenden Wirkung der Kanalstrahlen und um an einer Stelle zu messen, an der alle auftreffenden Teilchen gleiche oder wenigstens auf einen engen Bereich beschränkte kinetische Energie besitzen, wurde nicht im neutralen Fleck, sondern im Maximum  $a$  bei verschiedenen Stromstärken im Rohr, die am Dosengalvanometer abgelesen werden konnten, photometriert. Da die elektrische Ablenkung gegeben ist durch

$$x = \frac{Ke}{mv^2},$$

so stehen die Galvanometerausschläge eines linearen Thermoelements bei verschiedenen Stromstärken an derselben Stelle  $x$  (z. B. im Maximum  $a$ ), im Verhältnis der auftreffenden Teilchenzahlen  $N$  an dieser Stelle; denn  $mv^2/2$  ist durch die Stellung des Thermoelements  $x$  bestimmt und, bei unveränderter Stellung desselben, konstant und gleich

$$\left(\frac{mv^2}{2}\right)_x = \frac{Ke}{2x}.$$

Um nun die relativen Teilchenzahlen, die einer bestimmten Stromstärke im Rohr entsprechen, sofort angeben zu können, wurde vor den photometrischen Messungen zunächst bestimmt, welcher Zusammenhang zwischen den relativen Teilchenzahlen und den Stromstärken im Rohr besteht. Es ist dazu nur nötig, bei verschiedenen Stromstärken die Galvanometerausschläge z. B. im Maximum  $a$  zu beobachten. In Fig. 8 ist das Ergebnis dargestellt. Ordinaten sind Galvanometerausschläge, die nach

1) T. Rotschinsky, l. c. p. 531. Fig. 6.



dem Gesagten den auf das Thermoelement auftreffenden Teilchenzahlen proportional sind, Abszissen Stromstärken.

Die Figur zeigt, daß die Größe  $N$ , auch wenn sie die Teilchenzahl  $N_x$  an einer Stelle  $x$  des abgelenkten Bündels bedeutet, der Stromstärke proportional ist, so daß die letztere direkt als Maß der Teilchenzahl betrachtet werden kann.

Das Ergebnis der Photometrierungen bei verschiedenen Stromstärken, ebenfalls im Maximum  $\alpha$ , ist in Fig. 9 wiedergegeben.

Die Abhängigkeit der Phosphoreszenzhelligkeit  $P$  (Ordinaten) von der auftreffenden Teilchenzahl (Abszissen sind Stromstärken) bei kon-

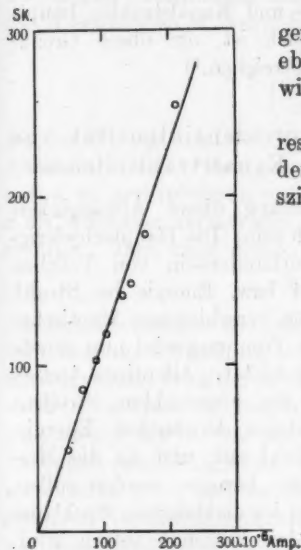


Fig. 8.

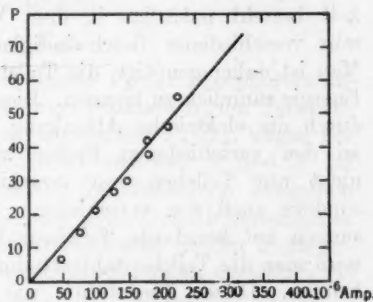


Fig. 9.

stantem  $mv^2/2$  ist damit gefunden. Die Figur zeigt, daß zwischen den beiden Größen Proportionalität besteht.

Es scheint vielleicht nicht sicher, daß die Proportionalität bei immer weiter zunehmender Teilchenzahl immer weiter erhalten bleiben muß; man könnte vielmehr glauben, daß ein gewisser Sättigungszustand existiert, von dem ab eine weitere Zunahme der Teilchenzahl eine Zunahme der Phosphoreszenzintensität nicht mehr bewirkt, weil dann alle phosphoreszenzfähigen Zentren schon erregt sind. Im teilchenreichen neutralen Bündel ist dieser Zustand jedenfalls noch nicht erreicht, wie man aus den Resultaten des vorigen Abschnittes mit Sicherheit schließen muß, weil man anderenfalls eine durch

nichts nahegelegte geringere phosphoreszenzerregende Wirkung der geladenen Teilchen gegenüber den neutralen annehmen müßte. Aber auch allgemein führt die Vorstellung von dem Mechanismus der Phosphoreszenzvorgänge, wie sie von Lenard ausgebildet worden ist, zu der Ansicht, daß es nur bei der Erregung der Dauerbanden, die durch Licht angeregt werden, nicht aber bei dem von Kathoden- und Kanalstrahlen hauptsächlich erregten  $u$ -Prozeß<sup>1)</sup> möglich ist, die obere Grenze der Erregung eines Phosphors zu erreichen.<sup>2)</sup>

b) Abhängigkeit der Phosphoreszenzintensität von der Energie der einzelnen Kanalstrahlteilchen.

Eine direkte, exakte Bestimmung dieser Abhängigkeit durchzuführen, dürfte kaum möglich sein. Die Hauptschwierigkeit besteht natürlich in dem Vorhandensein von Teilchen sehr verschiedener Geschwindigkeit bzw. Energie im Strahl. Man ist daher genötigt, die Teilchen verschiedener kinetischer Energie räumlich zu trennen. Diese Trennung wird nun gerade durch die elektrische Ablenkung geleistet. Allerdings treffen an den verschiedenen Stellen  $x$  des abgelenkten Streifens nicht nur Teilchen von verschiedener kinetischer Energie, sondern auch von verschiedener Zahl auf, und da die Messungen auf konstante Teilchenzahlen bezogen werden sollen, muß man die Teilchenzahlverteilung im elektrischen Spektrum kennen. Dieser Weg führt, wie das Folgende zeigen wird, auf indirekte Weise zur Bestimmung der gesuchten Abhängigkeit und hat den Vorteil, daß wir ohne jede weitere Messung zum Ziele gelangen.

T. Retschinsky<sup>3)</sup> hat nämlich darauf aufmerksam gemacht, daß man die Teilchenzahlverteilung auf die einfachste Weise aus der Energieverteilungskurve berechnen kann. Die gesamte an einer Stelle  $x$  auf das Thermoelement auffallende, durch den Galvanometeraus Schlag gemessene Kanalstrahlenergie wollen wir mit

1) P. Lenard, Über Lichtsummen bei Phosphoren. Heid. Akad. 1912. Abh. 5.

2) H. Baerwald, Habilitationsschrift Darmstadt p. 37. 1912.

3) T. Retschinsky, l. c. p. 539.

$$E_x = N_x \left( \frac{m v^2}{2} \right)_x$$

bezeichnen. Die elektrische Ablenkung ist durch (1) gegeben:

$$x = \frac{e K}{m v^3}.$$

Die beiden Gleichungen liefern die Teilchenzahlverteilung auf die Ablenkungen  $x$ , wenn  $E_x$  als Funktion von  $x$  bekannt ist:

$$N_x = \frac{E_x}{\left( \frac{m v^2}{2} \right)_x} = \frac{2}{e K} E_x x.$$

Da die  $N_x$  nur relative Bedeutung haben, genügt es für jede Abszisse  $x$  einer Energiekurve die zugehörige Ordinate  $E_x$  mit  $x$  zu multiplizieren und die Produkte  $E_x x$  als Ordinaten,  $x$  als Abszissen aufzutragen, um die gewünschte Verteilung zu erhalten. Man kann demnach setzen:

$$(4) \quad N_x = E_x x.$$

Nummehr dividieren wir jede Ordinate  $P_x$  der Phosphoreszenzhelligkeitskurve durch die zugehörige Ordinate  $N_x$  der Teilchenzahlkurve und erhalten in dem Quotienten  $P_x/N_x$ , wegen der unter a) erwiesenen Proportionalität zwischen  $P$  und  $N$  bei konstantem  $m v^2/2$ , die auf gleiche Teilchenzahlen bezogenen Phosphoreszenzhelligkeiten, die nur noch deshalb voneinander verschieden sind, weil an den verschiedenen Stellen  $x$  die erregenden Kanalstrahlteilchen verschiedene, durch Gleichung (1) gegebene kinetische Energien  $(m v^2/2)_x$  besitzen.

Trägt man also  $P_x/N_x$  als Funktion von  $1/x$  bzw.  $(m v^2/2)_x$  auf, so stellt die sich ergebende Kurve den gesuchten Zusammenhang zwischen Phosphoreszenzhelligkeit und Energie des einzelnen erregenden Kanalstrahlteilchens dar.

Abgesehen von den Beobachtungsfehlern ist auf die Genauigkeit des so erhaltenen Resultates nur noch die Genauigkeit der Teilchenzahlkurve von Einfluß. Die Gleichung (1) und damit auch (4) hat nur mit der Annäherung Gültigkeit, mit der die ihr zugrunde liegende Annahme eines unendlich schmalen Strahles realisiert ist. Die tatsächlich vorhandenen Überlagerungen und außerdem noch die allerdings wohl kaum stark in Betracht kommenden Umladungen im ablenkenden Felde werden bedingen, daß in den Minimis, besonders in dem Minimum zwischen dem neutralen Fleck

und dem Maximum  $\alpha$ , die Teilchenzahlverteilung gefälscht wird. Trotzdem scheint mir die Retschinskysche Methode der Ermittlung der Teilchenzahlverteilung nicht nur wesentlich einfacher, sondern auch sicherer zu sein als die mancherlei Fehlerquellen unterworfenen Auffängermessungen.

In Tab. IV und den Figg. 10 u. 11 ist die ausführlich im vorigen Abschnitt wiedergegebene Messung in der angegebenen Weise verwertet und dargestellt.

Tabelle IV.

$x$	$E_x$	$x E_x = N_x$	$P_x$	$\frac{P_x}{N_x}$	$\left(\frac{m v^2}{2}\right)_x \cdot 10^{10} \text{ Erg.}$	$V_x \text{ (Volt)}$
3,2	7	22,4	—	—	—	—
2,7	13	35,1	—	—	—	—
2,4	18	43,2	—	—	—	—
2,2	23	50,6	16,2	32,0	83	5300
1,9	29	55,1	—	—	—	—
1,8	36	64,8	—	—	—	—
1,7	45	76,5	30,5	40,0	107	6800
1,6	46	73,6	—	—	—	—
1,4	46	64,4	38,2	59,2	130	8300
1,2	52	62,4	58,4	93,5	150	9700
1,1	53	58,3	—	—	—	—
1	59	59	—	—	—	—
0,9	70	63	78,0	124	200	12900
0,8	59	47,2	—	—	—	—
0,6	49	29,4	—	—	—	—

Die berechneten Werte  $P_x/N_x$  sind mit dem willkürlichen Faktor 100 multipliziert. Um die zu jedem  $x$  gehörigen Werte  $(m v^2/2)_x$  aus Gleichung (1)

$$\left(\frac{m v^2}{2}\right)_x = \frac{e K}{2 x}$$

zu berechnen, ist die Kenntnis der Apparat- und Feldkonstanten  $K$  notwendig.  $K$  ist gegeben durch

$$(5) \quad K = \mathcal{E} \lambda \left( l + \frac{\lambda}{2} \right) = \frac{V_a \lambda \left( l + \frac{\lambda}{2} \right)}{300 d}.$$

Hierbei bedeutet:

$l = 15 \text{ cm}$  den Abstand vom ablenkenden Feld bis zum

Thermoelement bzw. Phosphoreszenzschirm,

$\lambda = 1 \text{ cm}$  die Länge des elektrischen Feldes,

$d = 0,4$  cm den Plattenabstand,  
 $V_a = 600$  Volt die ablenkende Spannung,  
 $\mathcal{E} = V_a/300 d = 5$  el.-st. Einheiten das ablenkende Feld.

$K$  berechnet sich hieraus zu 77,5.  $c$  in Gleichung (1) ist  $4,7 \cdot 10^{-10}$  el.-st. Einheiten, die Ladung des Elektrons. Kolumne 6 der Tabelle enthält die so berechneten Werte von  $(m v^2/2)_x$ .

Die Beziehung (2) p. 848 bietet die Möglichkeit, die kinetische Energie auch in Volt des beschleunigenden Potentials  $V$  auszudrücken:

$$\left(\frac{m v^2}{2}\right)_x = \frac{e V_x}{300} \cdot 1)$$

Aus dieser Gleichung sind die Zahlen der letzten Kolumne berechnet, die wir nunmehr als Maß für die kinetische Energie eines Kanalstrahlteilchens benutzen wollen.

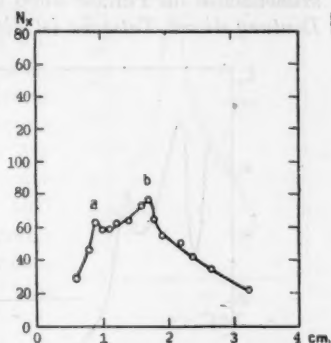


Fig. 10.

Die Teilchenzahlverteilung ist in Fig. 10 wiedergegeben. Bemerkenswert ist, daß hier das Maximum  $b$  über das Maximum  $a$  hinausragt. Im Strahl überwiegen also an Zahl die

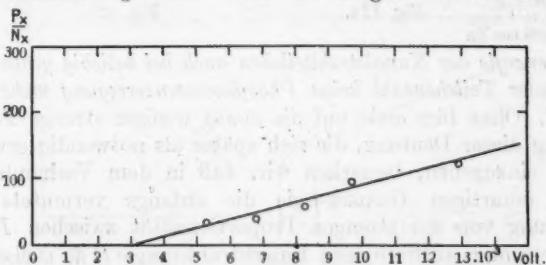


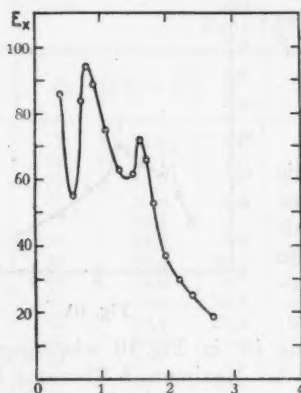
Fig. 11.

langsamen Atome. Eine ähnliche Strahlzusammensetzung war bei den Versuchen von T. Retschinsky realisiert.

1)  $V_x$  ist ohne Kenntnis der Konstanten  $e$  zu ermitteln. Es ist:

$$V_x = \frac{V_a(2 \lambda l + \lambda)}{4 x \cdot d}$$

Fig. 11 zeigt endlich die gesuchte Abhängigkeit der Phosphoreszenzintensität, bezogen auf gleiche Teilchenzahl von der kinetischen Energie der erregenden Kanalstrahlteilchen. Es läßt sich, wie man sieht, auch hier durch die Punkte eine Gerade legen, aber es ist wesentlich, daß die Gerade nicht durch den Koordinatenanfangspunkt geht, sondern die Abszissenachse im Punkte 3000 Volt schneidet. *Die physikalische Deutung dieser Tatsache ist die, daß unterhalb einer bestimmten*



$V = 20400$  Volt  
 $i = 196 \cdot 10^{-6}$  Amp.  
 $p = 0,0036$  mm Hg

Fig. 12a.

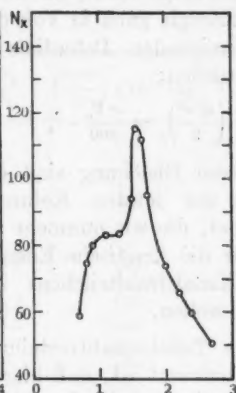


Fig. 12b.

*Grenzenergie der Kanalstrahlteilchen auch bei beliebig großer auftreffender Teilchenzahl keine Phosphoreszenzerregung mehr stattfindet.* Ohne fürs erste auf die etwas weniger strenge Formulierung dieser Deutung, die sich später als notwendig erweisen wird, einzugehen, bemerken wir, daß in dem Vorhandensein einer derartigen Grenzenergie die anfangs vermutete Abweichung von der strengen Proportionalität zwischen  $P$  und der gesamten auftreffenden Kanalstrahlenergie  $E$  zu suchen ist. Zur Kontrolle wurde eine weitere Messung, bei der mehr Punkte photometriert wurden, ausgeführt. Die Bedingungen der Messung sind der Fig. 12a (Energiekurve) beigelegt.

Fig. 12c zeigt die Phosphoreszenzhelligkeitskurve. Der Schirm war bei diesem Versuch offenbar besonders gut gelungen und leuchtete sehr hell. Fig. 12b zeigt die Teilchenzahlverteilung, Fig. 13 gibt  $P_x/N_x$  als Funktion von  $V_x$  wieder.

Es findet sich, trotz der wesentlich helleren Phosphoreszenz, bei diesem Versuch die gleiche Grenzabszisse, eine Tatsache, die mir für die prinzipielle Bedeutung dieser Schwelle zu sprechen scheint, auf die im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

Aus zwei Gründen sind bei den gegebenen Umrechnungen Punkte, deren Abszissen kleiner sind als die zum Maximum  $a$  gehörigen Abszisse, nicht mehr benutzt. Der erste Grund ist der bereits erwähnte fälschende Einfluß der Überlagerung und der Umladungen in diesem Gebiet, der zweite liegt in der geringen Dispersion<sup>1)</sup> bei großen Geschwindigkeiten oder kleinen Ablenkungen, durch die bedingt wird, daß dem jeweils photometrierten Gebiet von der Breite der Blende  $B_2$  in diesem Bezirk ein bereits recht großer Energiebereich entspricht. Die Proportionalität zwischen  $P$  und  $\varepsilon$  bei konstantem  $N$  ist daher für Teilchen oberhalb der Grenzenergie  $\varepsilon_0$

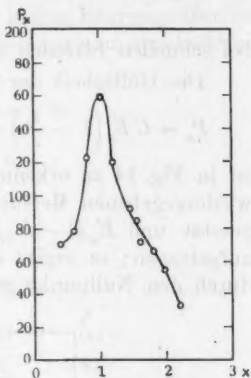


Fig. 12c.

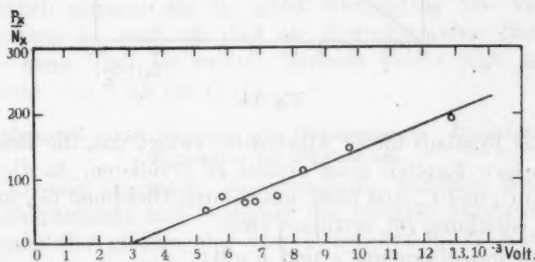


Fig. 13.

nur bis zu etwa 13000 Volt nachgewiesen, dürfte aber wohl auch weiter Gültigkeit haben.

Die Abhängigkeit zwischen  $P$  und  $E$  ergibt sich nun wie folgt:

$$(6) \quad P = CN(\varepsilon - \varepsilon_0) = CE \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon}\right).$$

1) T. Retschinsky, l. c. p. 536.



Da der Quotient  $\varepsilon_0/\varepsilon$  für große  $\varepsilon$  klein gegen 1 werden kann, ist die Abweichung von der im ersten Abschnitt benutzten Gleichung (3)

$$P = CE$$

bei schnellen Strahlen nur gering.

Die Gültigkeit der Gleichung

$$P_x = CE_x \left(1 - \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_x}\right) = CE_x \left(1 - \frac{V_0}{V_x}\right) = CE_x \left(1 - \frac{x}{x_0}\right)$$

ist in Fig. 14 zu erkennen. Die Kurve ist aus der ausführlich wiedergegebenen Messung berechnet, für  $V_0$  ist der Wert 3000 gesetzt und  $E_x(1 - V_0/V_x)$  als Abszissen,  $P_x$  als Ordinaten aufgetragen; es ergibt sich dann, wie zu erwarten war, eine durch den Nullpunkt gehende Gerade.

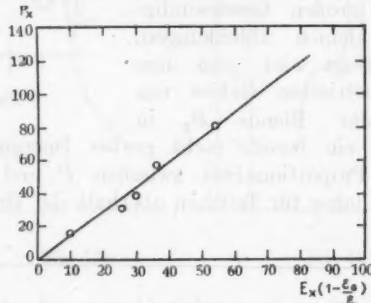


Fig. 14.

Das Ergebnis dieses Abschnittes zwingt uns, die Resultate des vorigen Kapitels noch einmal zu revidieren, da die Konstanten  $C_g$  und  $C_n$  nun nicht mehr durch Gleichung (3), sondern durch Gleichung (6) bestimmt sind.

Für das Maximum  $a$  und  $b$  gilt:

$$E_a = N_a \varepsilon_a, \quad P_a = C_g N_a (\varepsilon_a - \varepsilon_0)$$

$$E_b = N_b \varepsilon_b, \quad P_b = C_g N_b (\varepsilon_b - \varepsilon_0).$$

Für das Maximum des neutralen Fleckes setzen wir:

$$E_n = N_1 \varepsilon_a + N_2 \varepsilon_b \text{ und}$$

$$P_n = C_n \{N_1 (\varepsilon_a - \varepsilon_0) + N_2 (\varepsilon_b - \varepsilon_0)\},$$

indem wir annehmen, daß der neutrale Strahl wesentlich aus Teilchen von solcher kinetischer Energie zusammengesetzt ist,

wie sie die Teilchen in den Maximis *a* und *b* des abgelenkten Bündels besitzen. Dann ist es natürlich, anzunehmen, daß

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{N_a}{N_b},$$

d. h. daß die Zahlen der Teilchen dieser beiden Energiegrößen im neutralen Strahl in gleichem Verhältnis stehen wie im abgelenkten.

$C_n$  ergibt sich dann aus:

$$\frac{P_n}{E_n} = C_n \frac{\frac{N_a}{N_b} (\epsilon_a - \epsilon_0) + \epsilon_b - \epsilon_0}{\frac{N_a}{N_b} \epsilon_a + \epsilon_b}$$

und  $C_g$  aus:

$$\frac{P_a + P_b}{E_a + E_b} = C_g \frac{\frac{N_a}{N_b} (\epsilon_a - \epsilon_0) + \epsilon_b - \epsilon_0}{\frac{N_a}{N_b} \epsilon_a + \epsilon_b}.$$

Endlich ist:

$$(7) \quad \frac{C_g}{C_n} = \frac{P_a + P_b}{E_a + E_b} \cdot \frac{E_n}{P_n}.$$

Die so berechneten Werte von  $C_g/C_n$  sind in der letzten Kolumne der Tab. III p. 858 eingetragen. Die Abweichungen von dem Werte 1 sind von der gleichen Größenordnung wie bei den nicht korrigierten Werten. Bei der verhältnismäßig großen Energie im Maximum *a* ist die korrigierte Formel nicht wesentlich genauer als die nicht korrigierte. Die Versuchsfehler sind zu groß, als daß die Korrektur eine Bedeutung haben kann. Bei der zweiten Messung weicht  $(C_g/C_n)_{\text{Korr.}}$  sogar mehr von 1 ab als  $C_g/C_n$ .

#### V. Versuch einer Deutung der Grenzenergie. Quantenhafte Emission der Phosphore.

Der sich ergebende Zusammenhang zwischen erregender Strahlenintensität und Helligkeit der erregten Phosphoreszenz ist genau der gleiche, der von P. Lenard<sup>1)</sup> für Kathodenstrahlerregung aufgefunden worden ist; auch für Kathodenstrahlen fand sich Proportionalität zwischen auffallender Teilchenzahl und Phosphoreszenzintensität, während erst von einem bestimmten beschleunigenden Potential ab, das für SrBiNa zu 2500 Volt gefunden wurde, Proportionalität zwischen Phosphoreszenzintensität und kinetischer Energie des einzelnen erregenden Elektrons bestand.

1) P. Lenard, l. c.

Ferner machten J. Stark und G. Wendt<sup>1)</sup> die interessante Beobachtung, daß Kanalstrahlen beim Auftreffen auf Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle und einige andere anorganische Metallverbindungen die Serienlinien der Metalle zur Emission bringen. Dies gelang aber nur oberhalb einer Grenze des aus der Elektrodenspannung geschätzten beschleunigenden Potentials. Diese Grenze ist für die verschiedenen untersuchten Metalle verschieden und unabhängig von der chemischen Verbindung sowie von der Stärke des die Kanalstrahlen erzeugenden Glimmstromes. Der kleinste Wert wurde für Li (600 Volt), der größte für Cs, Tl, Al und Zn (> 4500 Volt) gefunden.)

Es liegt nahe, die beiden beschriebenen Resultate und das im letzten Abschnitt besprochene Ergebnis dieser Arbeit von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus zu deuten.

P. Lenard einerseits, J. Stark und G. Wendt andererseits geben nun zwei ganz verschiedene Erklärungen für das Vorhandensein der Grenzenergie.

Lenard ist der Ansicht, daß die Phosphore eine für langsame Kathodenstrahlen schwer durchdringbare Oberflächenschicht besitzen, so daß Strahlen unterhalb einer gewissen Grenzggeschwindigkeit keine oder wenigstens eine nur äußerst geringe phosphoreszenzerregende Wirkung besitzen. Für diese Ansicht spricht die von P. Lenard und S. Saeland<sup>2)</sup> gemachte Beobachtung, daß einige Phosphore in frisch zerkleinertem Zustande von wesentlich langsameren Strahlen noch erregt werden konnten als solche mit etwas verwitterter Oberfläche. So wurde beispielsweise alter BaPbNa-Phosphor mit Kathodenstrahlen von 3000 Volt, frisch zerkleinerter mit Strahlen von 60 Volt gerade noch erregt. A. Wehnelt<sup>3)</sup> hat auch nachgewiesen, daß bei größerer Strahlendichte (Glühkathode) die Grenzenergie tiefer liegt als bei P. Lenard. Die Schwelle für ZnS gibt Lenard beispielsweise zu 1700 Volt, Wehnelt zu 145 Volt an. Die Strahlendichte bei den Lenardschen Versuchen war  $0,57 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Coul.}}{\text{sec/cm}^2}$ , bei den Wehneltschen dagegen  $10^{-3} \frac{\text{Coul.}}{\text{sec/cm}^2}$ . Eine Erklärung für

1) J. Stark u. G. Wendt, Ann. d. Phys. **38**, p. 677. 1912.

2) P. Lenard u. S. Saeland, Ann d. Phys. **28**, p. 485. 1909.

3) A. Wehnelt, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. **5**, p. 423. 1903.

diese Abhängigkeit des Schwellenwertes von der Strahlendichte scheint nicht gefunden zu sein. Eine andere Auffassung von dem physikalischen Sinn der Grenzenergie, die ihr eine viel prinzipiellere Bedeutung zuschreibt, ist die von J. Stark und G. Wendt vertretene.

J. Stark und G. Wendt äußern nämlich in ihrer zitierten, im Jahre 1912 erschienenen Abhandlung „Über die Serienemission an festen Metallverbindungen“ die Vermutung, daß das Vorhandensein der Grenzenergie einen neuen experimentellen Beitrag zur Quantenhypothese liefere, einen Beitrag ähnlicher Art, wie er in dem früher aufgefundenen unteren Grenzwert der Geschwindigkeit beim Dopplereffekt der Kanalstrahlen erblickt werden kann. In der Tat scheint ja die Anwendung der Quantenhypothese auf die mit dem lichtelektrischen Effekt ohne Zweifel verwandten Phosphoreszenzerscheinungen nicht so fernliegend. Auch hat sie sich hier in vereinzelt Fällen, wie etwa bei der Interpretation des sogenannten Stokesschen Gesetzes, schon als fruchtbar erwiesen. Die Unabhängigkeit des Schwellenwertes von der chemischen Verbindung des Metalles, die Stark konstatieren konnte, scheint eine besonders gute Stütze der gegebenen Auffassung zu sein. Es ist nun möglich, diese Hypothese zahlenmäßig nachzuprüfen.

Genauer formuliert, sagt die Hypothese aus, daß unterhalb der Grenzenergie eines Kanalstrahlteilchens deshalb keine Phosphoreszenzerregung mehr möglich ist, weil der Bruchteil der Energie, den das Teilchen in Phosphoreszenzlicht umsetzt, kleiner ist als das dem Oszillator des Phosphors zukommende Energiequantum  $h\nu$ , wo  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $\nu$  die Schwingungszahl des vom Phosphor emittierten Lichtes ist. — Es ist nun sowohl die Größe der Grenzenergie wie der Wirkungsgrad für  $\text{SrBiNa}$  bei Erregung durch  $H$ -Kanalstrahlen bekannt, und die Schwingungszahl  $\nu$  ist für diesen Körper ausnahmsweise gut definiert. Bei Kanalstrahlerregung besteht das Spektrum des Phosphoreszenzlichtes von  $\text{SrBiNa}$  aus einer einzigen Bande ( $\beta$ -Bande des Phosphors) mit einem ausgesprochenen Maximum bei  $530 \mu\mu$  und steilem Abfall der Intensität nach beiden Seiten.<sup>1)</sup> Es erscheint daher

1) H. Baerwald, Habilitationsschrift Darmstadt p. 33. 34. 1912.  
E. Rüdhardt, l. c. p. 1069.

berechtigt, die Schwingungszahl dieses Maximums ( $\nu = 5,66 \cdot 10^{14}$ ) als Eigenschwingung des Oszillators anzusprechen.

Die Grenzenergie ist gefunden zu 3000 Volt oder in absolutem Maße:

$$\frac{m v^2}{2} = \frac{e V}{300} = \frac{4,7 \cdot 10^{-10} \cdot 3000}{300} = 47 \cdot 10^{-10} \text{ Erg.}$$

Von dieser Energie wird, wie die Wirkungsgradmessung ergab, rund  $\frac{1}{1000}$ <sup>1)</sup> in Phosphoreszenzlicht umgewandelt. Demnach muß sein:

$$47 \cdot 10^{-13} = h \nu \quad \text{und}$$

$$h = \frac{47 \cdot 10^{-13}}{5,66 \cdot 10^{14}} = 8,3 \cdot 10^{-27}.$$

Der Plancksche Wert des Wirkungsquantums ist  $6,55 \cdot 10^{-27}$ . Die Übereinstimmung scheint bei der verhältnismäßig rohen Kenntnis des Wirkungsgrades hinreichend, besonders wenn man bedenkt, daß man nicht einmal in der Größenordnung eine Übereinstimmung von vornherein erwarten konnte. Indessen lassen sich einige Einwände machen, die jetzt besprochen werden müssen.

Zunächst stimmen unsere Versuche darin mit den Beobachtungen von Lenard an langsamen Kathodenstrahlen überein, daß auch unterhalb der Grenzenergie nicht völlige Abwesenheit der Phosphoreszenzerregung beobachtet wurde. Lenard fand unterhalb der Grenzgeschwindigkeit der Kathodenstrahlen ein äußerst schwaches Leuchten des Phosphors, das auch schwach blieb, wenn beträchtliche Strahlendichte angewandt wurde. Ganz analog kann man auf dem Phosphoreszenzschirm bei Kanalstrahlerregung auch an den Stellen, wo Strahlen von größerer Ablenkbarkeit, also geringerer Energie als der Grenzenergie entspricht, auftreffen, ein äußerst schwaches Leuchten wahrnehmen. Eine scharfe Grenze, wie sie sich auf indirektem Wege aus unseren Messungen ergibt, existiert in Wirklichkeit nicht. Erniedrigt man die Spannung durch Herabsetzen der Pumpgeschwindigkeit, so kann man das Ab-rücken der deutlich ausgeprägten, dem Maximum *a* zugehörigen

1) Der tatsächlich etwas höhere gefundene Wert 0,0014 ist aus einem auf p. 1086 unten meiner zitierten Arbeit angegebenen Grunde sicherlich zu groß; wir wählen deswegen den abgerundeten Wert 0,001.

hellsten Stelle des leuchtenden Streifens bis fast zu der Stelle des Schirmes beobachten, die der Ablenkung der Teilchen entspricht, die die Grenzenergie besitzen; dann tritt das Maximum nicht mehr hervor, der ganze Schirm leuchtet ziemlich diffus und nicht merklich heller (auch im neutralen Fleck nicht) als vorher der Teil des Schirmes, der von Strahlen getroffen wurde, deren kinetische Energie unterhalb der Grenzenergie lag. Das Verschwinden des Maximums bei der Steigerung der Zahl der ablenkbaren Teilchen im Strahl und die augenscheinlich von der Teilchenzahl unabhängige Intensität des schwachen Leuchtens unterhalb der Grenzenergie, die auch von P. Lenard bei Kathodenstrahlerregung beobachtet wurde, scheint den Schluß zuzulassen, daß es sich hier um einen von der Erregung oberhalb der Grenzenergie prinzipiell verschiedenen Vorgang handelt. Diese Erwägung scheint mir einen etwaigen Einwand gegen die Anwendung der Quantenhypothese, die natürlich ein Leuchten unterhalb des Schwellenwertes nicht erklären kann, einigermaßen abzuschwächen. Man könnte etwa die Quelle dieses schwachen Leuchtens in der vorher durch Belichtung aufgespeicherten Energie des Phosphors suchen, der nun durch das Bombardement der Kanalstrahlen rascher ausleuchtet, als wenn er sich selbst überlassen bliebe.<sup>1)</sup> Es dürfte nicht schwer sein, noch andere mögliche Erklärungen vorzuschlagen. Aber auch ohne neue Hypothese scheint die Abwesenheit eines scharfen Schwellenwertes mit unseren Betrachtungen nicht unverträglich zu sein. Es ist nämlich zu bedenken, daß der Begriff des Wirkungsgrades nur ein Mittelwertsbegriff ist und strenggenommen nicht ohne weiteres mit einer für elementare Prozesse gültigen Theorie wie der Quantentheorie verknüpft werden kann. Auch unterhalb des Schwellenwertes wird es nämlich wohl noch Teilchen geben, die mehr als  $\frac{1}{1000}$  ihrer Energie in Phosphoreszenzlicht umwandeln und so ein oder gar mehr als ein Energiequant zur Emission bringen können. Die Wirkungsgradmessung kann nur aussagen, daß im Mittel ein Teilchen  $\frac{1}{1000}$  seiner Energie in Phosphoreszenzlicht verwandelt. Man kann aber wohl sagen, daß die Wahr-

1) In meiner oben zitierten Arbeit, p. 1072—1073, habe ich zwar gezeigt, daß den Kanalstrahlen keine ausleuchtende Wirkung zukommt, aber die dort angestellten Versuche konnten eine etwaige geringe Wirkung dieser Art nicht zutage treten lassen.

scheinlichkeit für die Phosphoreszenzerregung unterhalb der Grenzenenergie kleiner wird, weil alle Teilchen, die nur  $\frac{1}{1000}$  ihrer Energie umsetzen, nicht mehr imstande sein werden, Phosphoreszenz zu erregen. Der tatsächliche Verlauf der Kurve Fig. 11 ist daher wohl so, wie Fig. 15 zeigt. Der Messung ist der untere, punktiert gezeichnete Teil wegen der erwähnten Lichtschwäche unzugänglich. Vielleicht zeigen diese Überlegungen zur Genüge, daß ein Leuchten unterhalb des Schwellenwertes nicht notwendig die vorgeschlagene Deutung des Schwellenwertes illusorisch macht.

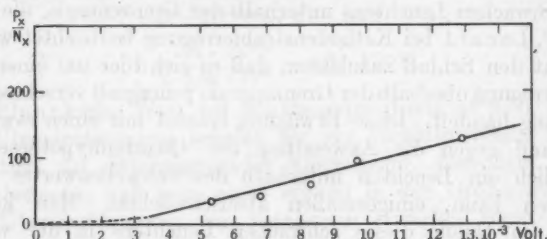


Fig. 15.

Ein zweiter möglicher Einwand liegt in der Tatsache, daß P. Lenard den Wirkungsgrad bei der Phosphoreszenzerregung mit langsamen Kathodenstrahlen als nahe gleich 1 angibt. Eine der hier gegebenen analoge Rechnung führt daher natürlich zu einem ganz falschen Wert von  $h$ . Es läßt sich zurzeit nicht sagen, ob dieser Einwand widerlegt werden kann, man kann aber bemerken, daß die Wehneltischen Beobachtungen die Größe des Schwellenwertes bei Kathodenstrahlerregung als recht undefiniert erscheinen lassen, während J. Stark Unabhängigkeit der Schwelle von der Stärke des Glimmstromes, der allerdings in nicht sehr weiten Grenzen variiert wurde, bei Kanalstrahlerregung der Serienlinien der Metalle konstatiert. Jedenfalls erscheint es notwendig, weiteres Tatsachenmaterial zur Klärung der hier behandelten Frage zu sammeln.

Zum Schlusse möchte ich Hrn. Geheimrat W. Wien für das freundliche Interesse, das er dieser Untersuchung entgegengebracht hat, meinen wärmsten Dank aussprechen.

(Eingegangen 11. Oktober 1915.)



r  
00  
t,  
r  
r  
r  
e  
s  
g  
  
e,  
z-  
1  
rt  
St  
en  
en  
n-  
nd  
n-  
nt  
n-  
n-  
n.  
ür  
t-